ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA

Director : Dr. ANDRES O. M. STOPPANI

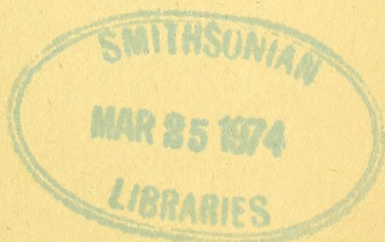
196

JULIO-DICIEMBRE 1973 — Entregas I-VI — TOMO CXCVI

SUMARIO

BUENOS AIRES
Avda. Santa Fe 1145

1973



Impreso en Imprenta Coni S.A.C.I.F.I., Perú 684, Buenos Aires, República Argentina

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA

Director: Dr. ANDRES O. M. STOPPANI

TOMO CXCVI

BUENOS AIRES
Avda. Santa Fe 1145

1973

MIEMBROS PROTECTORES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

SERVICIOS ELECTRICOS DEL GRAN BUENOS AIRES

SHELL COMPAÑIA ARGENTINA DE PETROLEO S. A.

YACIMIENTOS PETROLIFEROS FISCALES

INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL (INTI)

REPRESENTACION CONFORME DE REGIONES DOBLEMENTE CONEXAS [1]

Por PATRICIO A. LAURA [2]

SUMARIO

En este trabajo se presenta una reseña de investigaciones realizadas sobre regiones arbitrarias finitas y doblemente conexas. Los matemáticos rusos Kantorovitch y Muratov obtuvieron en 1937 un sistema de dos ecuaciones integrales cuya solución permite hallar la función que transforma a la región dada en el plano z en un anillo circular en el plano ξ. En 1965 el autor demostró que el sistema de ecuaciones integrales simplifica considerablemente si la región dada tiene uno o más ejes de simetría y uno de sus contornos es un círculo. Dichas regiones son de gran interés tecnológico en varias áreas de la ingeniería moderna: ingeniería nuclear, aplicaciones aeroespaciales, teoría de microondas, etc.

ABSTRACT

It is shown in the present investigation that the system of two integral equations obtained by Kantorovitch and Muratov in 1937 for the conformal mapping of an arbitrary, finite, doubly connected region onto a circular annulus simplifies considerably when the configuration has one or more axes of symmetry and one of the boundaries is a circle. Such regions are of particular importance in several areas of modern technology: nuclear and aerospace engineering, microwave theory, etc.

INTRODUCCION

Regiones doblemente conexas de forma compleja son de uso común en diversas aplicaciones de la tecnología moderna (ver Figura 1). Si la función que permite la transformación de este dominio en un anillo circular es conocida, será posible hallar soluciones analíticas para diversos problemas de la física matemática.

Kantorovitch y Muratov ([1]) han mostrado que el problema de transformación conforme se reduce a la solución de un sistema de dos ecuaciones integrales en las relaciones funcionales desconocidas:

$$\theta_i = \theta_i(\Phi_i) \qquad (i = 1,2)$$

donde los subíndices 1 y 2 denotan el contorno interior y exterior respectiva-

[1] Laboratorio de Mecánica de Sólidos, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.

[2] Profesor Titular. Departamento de Ingeniería. Miembro de la Carrera del Investigador Científico, CONICET.

mente, ϕ y θ son los argumentos en los planos z y ξ, respectivamente (ver Figura 2).

Dado que resulta difícil hallar la referencia original ([1]) y que la demostración correspondiente sólo se encuentra en algunas publicaciones de limitada circulación ([2-4]) se ha considerado útil incluirla en el presente trabajo.

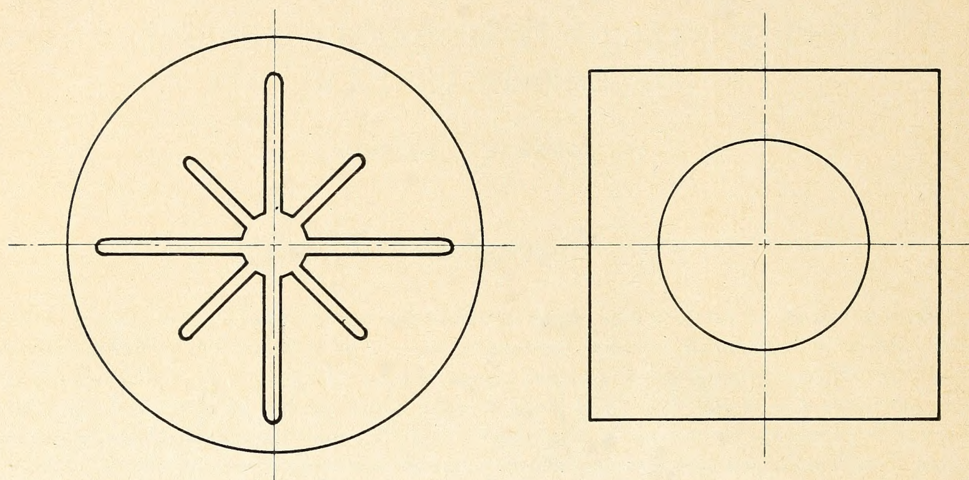


Fig. 1. — Sección de cohete de combustible solido. Sección de un elemento de grafito en ciertos reactores nucleares

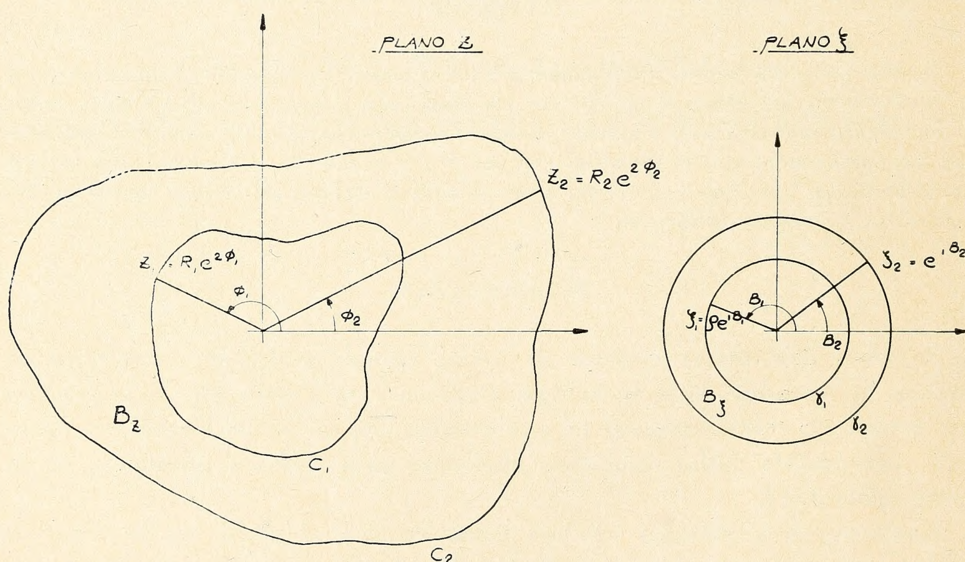


Figura 2

LAS ECUACIONES DE KANTOROVITCH Y MURATOV

Sea un dominio arbitrario, finito y doblemente conexo B_z (Fig. 2). La *función* $\xi = f(z)$ será aquella que transforma a B_z en el anillo circular B_ξ en el plano ξ; la curva cerrada C_2 transforma en el círculo unitario y C_1 en el círculo $|\xi| = \rho_1 < 1$. Se definirá ahora una nueva función $F(z)$ tal que:

$$F(z) = l_n\, f(z) = l_n\, \xi = l_n\, \rho + i\theta \qquad (1)$$

donde z denota un punto genérico de B_z.

Introduciendo un corte L en el dominio B_z (Fig. 3) y aplicando la fórmula de Cauchy resulta:

$$F(z) = \frac{1}{2\pi i}\left\{\oint_{C_2} \frac{F(t)}{t-z}\,dt - \oint_{C_1} \frac{F(t)}{t-z}\,dt + \int_{z_2(L+)}^{z_1} \frac{F(t)}{t-z}\,dt + \int_{z_1(L-)}^{z_2} \frac{F(t)}{t-z}\,dt\right\} \qquad (2)$$

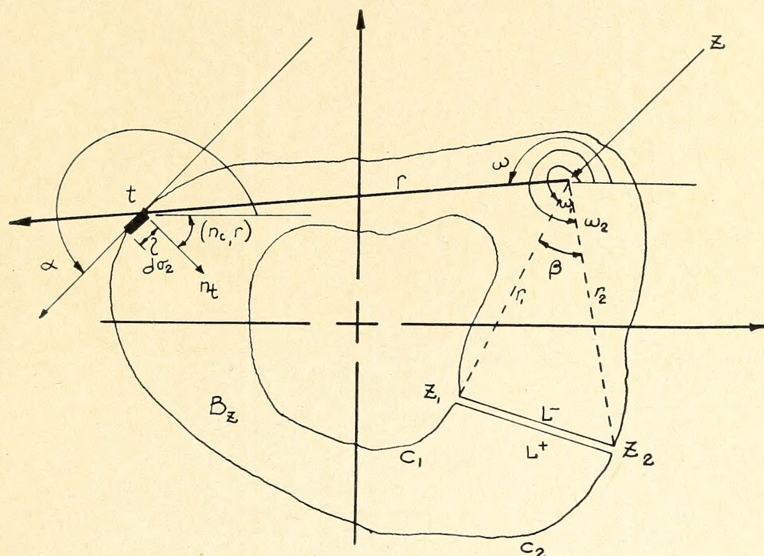


Figura 3

$F(z)$ no es una función uniforme; con cada ciclo a lo largo de C_1 la parte imaginaria se incrementa en $2\pi i$. De este modo resulta:

$$\sum = \frac{1}{2\pi i}\left\{\int_{z_2(L+)}^{z_1} \frac{F(t)}{t-z}\,dt + \int_{z_1(L-)}^{z_2} \frac{F(t)}{t-z}\,dt\right\} \neq 0 \qquad (3a)$$

Para calcular el valor de Σ es conveniente expresarla en la forma:

$$\sum = \frac{1}{2\pi i}\int_{z_1}^{z_2} \frac{(F(t)\,|_{L-} - F(t)\,|_{L+})}{t-z}\,dt \qquad (3b)$$

Pero se puede demostrar fácilmente que:

$$F(t)\,|_{L-} - F(t)\,|_{L+} = -2\pi i$$

y la ecuación $(3\,b)$ resulta:

$$\sum = -\int_{z_1}^{z_2} \frac{dt}{t-z} = -\,l_n \frac{z_2 - z}{z_1 - z} \qquad (3c)$$

De las ecuaciones (3e) y (2) se obtiene:

$$F(z) = \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{F(t)}{t-z}\,dt - \frac{1}{2\pi i}\oint \frac{F(t)}{t-z}\,dt - l_n \frac{z_2 - z}{z_1 - z} \qquad (4a)$$

Para puntos sobre C_2 se define:

$$F(z) = l_n \rho_2 + i\,\theta_2(\sigma_2) = i\,\theta_2(\sigma_2)$$

ya que $\vartheta_2 = 1$; y para puntos sobre C_1 se toma:

$$F(z) = l_n \rho_1 + i\,\theta_1(\sigma_1)$$

donde σ_1 y σ_2 denotan las longitudes de arcos sobre los contornos C_1 y C_2 respectivamente desde puntos fijos arbitrarios hasta los puntos en consideración. El primer término de la ecuación (4*a*) resulta:

$$\frac{1}{2\pi i}\oint_{C_2}\frac{F(t)}{t-z}\,dt = \frac{1}{2\pi}\oint_{C_2}\frac{\theta_2(\sigma_2)}{t-z}\,dt$$

En forma similar del segundo término se obtiene:

$$-\frac{1}{2\pi i}\oint\frac{F(t)}{t-z}\,dt = -\frac{1}{2\pi i}\oint\frac{l_n\rho_1}{t-z}\,dt - \frac{1}{2\pi}\oint_{C_1}\frac{\theta_1(\sigma_1)}{t-z}\,dt$$

La expresión $\oint_{C_1}\frac{l_n\rho_1}{t-z}\,dt$ se anula dado que ρ_1 es una constante y el integrando es una función analítica en el dominio encerrado por C_1 y sobre el contorno mismo. Por consiguiente la ecuación (4 *a*) puede ser expresada en la forma:

$$F(t) = \frac{1}{2\pi}\oint_{C_2}\frac{\theta_2(\sigma_2)}{t-z}\,dt - \frac{1}{2\pi}\oint_{C_1}\frac{\theta_1(\sigma_1)}{t-z}\,dt - l_n\frac{z_2-z}{z_1-z} \qquad (4b)$$

Esta ecuación puede ser escrita de un modo más conveniente utilizando las relaciones (ver Fig. 3):

$$t - z = |t-z|\,e^{i\omega} = re^{i\omega}$$

$$z_1 - z = r_1\,e^{i\omega_1}$$

$$z_2 - z = r_2\,e^{i\omega_2}$$

$$\omega_2 - \omega_1 = \beta$$

$$\alpha - \omega = \pi/2 - (n_t, r)$$

$$dt = |dt|\,e^{i\alpha} = d\sigma\,.\,e^{i\alpha}$$

El diferencial $\frac{dt}{t-z}$ puede entonces ser expresado en la forma:

$$\frac{dt}{t-z} = \frac{e^{i\alpha}}{re^{i\omega}}\,d\sigma = \frac{d\sigma}{r}\,e^{i\,[\pi/2-(n_t,\,r)]} = i\,\frac{d\sigma}{r}\,e^{-i\,(n_t,\,r)}$$

De un modo similar resulta:

$$l_n\frac{z_2-z}{z_1-z} = l_n\frac{r_2}{r_1}\,e^{i\,(\omega_2-\omega_1)} = l_n\left(\frac{r_2}{r_1}\,e^{i\beta}\right) = i\beta + l_n\frac{r_2}{r_1}$$

Reemplazando en (4 *b*) se obtiene:

$$F(z) = i\,\frac{1}{2\pi}\oint_{C_2}\frac{\theta_2(\sigma_2)\,e^{-i\,(n_t,\,r)}}{r}\,d\sigma_2 - i\,\frac{1}{2\pi}\oint_{C_1}\frac{\theta_1(\sigma_1)\,e^{-i\,(n_t,\,r)}}{r}\,d\sigma_1 -$$
$$- l_n\,r_2/r_1 - i\beta \qquad (4c)$$

Igualando las partes imaginarias de la ecuación (4 *c*) se obtiene:

$$\theta = \frac{1}{2\pi} \oint_{C_2} \frac{\theta_2(\sigma_2) \cos(n_t, r)}{r} d\sigma_2 - \frac{1}{2\pi} \oint_{C_1} \frac{\theta_1(\sigma_1) \cos(n_t, r)}{r} d\sigma_1 - \beta \qquad (5a)$$

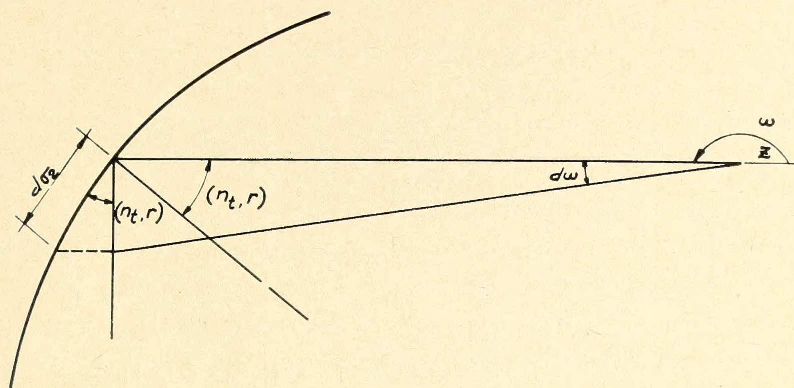


Figura 4

Si el punto z está colocado en la curva C_2 el 1er. término resulta:

$$\frac{1}{2\pi} \left[\oint_{C_2} \frac{\theta_2(\sigma_2) \cos(n_t, r)}{r} d\sigma_2 + \pi\, \theta_2(\sigma_2) \right] \qquad (5b)$$

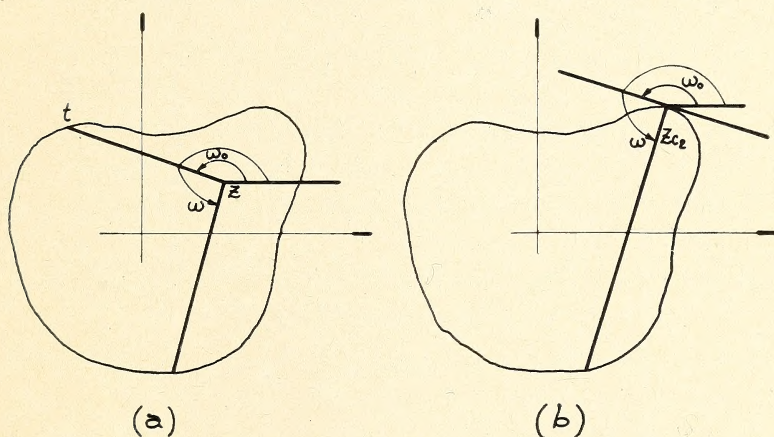


Figura 5

de acuerdo con un conocido resultado de la teoría del potencial ([5]). De este modo, de la ecuación (5 *a*) resulta la primera ecuación integral obtenida por Kantorovich y Muratov:

$$\theta_2(\sigma_2) = -2\beta(\sigma_2) + \frac{1}{\pi} \oint_{C_2} \frac{\theta_2(\sigma_2) \cos(n_t, r)}{r} d\sigma_2 - \frac{1}{\pi} \oint_{C_1} \frac{\theta_1(\sigma_1) \cos(n_t, r)}{r} d\sigma_1 \qquad (6a)$$

En forma similar se llega a la segunda ecuación integral:

$$\theta_1(\sigma_1) = \frac{1}{\pi} \oint_{C_2} \frac{\theta_2(\sigma_2) \cos(n_t, r)}{r} d\sigma_2 - \frac{1}{\pi} \oint_{C_1} \frac{\theta_1(\sigma_1) \cos(n_t, r)}{r} d\sigma_1 - 2\beta(\sigma_1) \qquad (6b)$$

Las ecuaciones (6 *a*) y (6 *b*) constituyen el sistema de ecuaciones integrales

que gobiernan el problema de transformación conforme de una región finita doblemente conexa. Su solución será la relación:

$$\theta_i = \theta_i(\sigma_i) \qquad (i = 1,2)$$

o en forma equivalente

$$\theta_i = \theta_i(\Phi_i) \qquad (i = 1,2)$$

REGION CON P-EJES DE SIMETRIA Y CUANDO UNO DE SUS CONTORNOS ES UN CIRCULO

Sea la región doblemente conexa que se muestra en la Figura 6. Cuando $z \varepsilon C_2$ se tendrá:

$$r^2 = (x - x_c)^2 + (y - y_c)^2 = R^2 [(\cos \Phi - \cos \Phi_c)^2 + (\operatorname{sen} \Phi - \operatorname{sen} \Phi_c)^2] =$$

$$= 2 R^2 [1 - \cos(\Phi - \Phi_c)] \qquad (7)$$

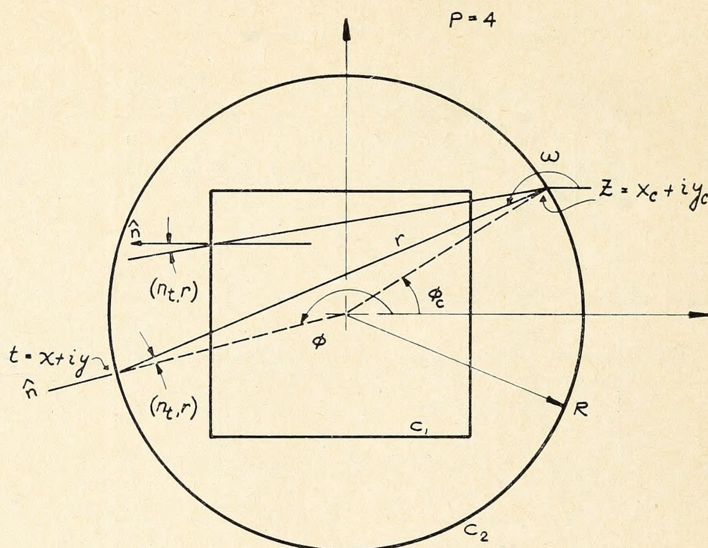


Figura 6

donde x_c, y_c, ϕ_c son los valores de x, y, ϕ para el punto $z \varepsilon C_2$. De la Figura 6 se desprenden las siguientes expresiones:

$$\cos(n_t, r) = \cos \Phi \, . \cos \omega + \operatorname{sen} \Phi \, . \operatorname{sen} \omega \qquad (8)$$

$$\cos(n_t, r) = \frac{R}{r} [\cos \Phi (\cos \Phi - \cos \Phi_c) + \operatorname{sen} \Phi (\operatorname{sen} \Phi - \operatorname{sen} \Phi_c)] =$$

$$= \frac{R}{r^2} [1 - \cos(\Phi - \Phi_c)] \qquad (9)$$

Por consiguiente la expresión $\frac{\cos(n_t, r)}{r}$ está dada por el valor constante $\frac{1}{2R}$.

La integral curvilínea $\oint_{C_2} \frac{\theta_2(\sigma_2)\cos(n_t, r)}{r} d\sigma_2$ es sencillamente:

$$\oint_{C_2} \frac{\theta_2(\sigma_2)\cos(n_t, r)}{r} d\sigma_2 = \frac{1}{2R} \oint_{C_2} \theta_2(\sigma_2)\, d\sigma_2 \qquad (10)$$

Substituyendo en la ecuación (6 *a*) se obtiene:

$$\theta_2(\sigma_2) = -2\beta(\sigma_2) + \frac{1}{2\pi R}\oint_{C_2}\theta_2(\sigma_2)\,d\sigma_2 - \frac{1}{\pi}\oint_{C_1}\frac{\theta_1(\sigma_1)\cos(n_t, r)}{r}\,d\sigma_1 \qquad (11)$$

Hasta este punto no se ha supuesto simetría alguna en la región doblemente conexa dada. Como ejemplo ilustrativo se tomará la región de la Figura 6, donde el número de ejes de simetría es igual a cuatro ($p = 4$).

Se estudiará a continuación el comportamiento de la función:

$$\theta_2 = \theta_2(\sigma_2) = \theta_2(\Phi_2)$$

y se introducirá una nueva función $\chi(\Phi_2)$ tal que

$$\theta_2(\Phi_2) = \Phi_2 + \chi(\Phi_2) \qquad (12)$$

Dado que la configuración tiene cuatro ejes de simetría, es razonable suponer que $\chi(\Phi_2)$ será una función periódica de período $2\pi/4 = \frac{\pi}{2}$ (en general el período será $2\pi/p$).

Se demostrará a continuación que $\chi(\Phi_2)$ es una función impar de Φ_2.

Dado un punto arbitrario P en C_2 con argumento Φ_2 en el plano z y θ_2 en el plano ξ, si se toma otro punto $P^{(1)}$ en C_2 con argumento $\left(\frac{2\pi}{p} - \Phi_2\right)$ se tendrá que su argumento en el plano ξ estará dado por (ver Figura 7).

$$\left(\frac{2\pi}{p} - \theta_2\right) = \frac{2\pi}{p} - [\Phi_2 + \chi(\Phi_2)]$$

Por otro lado el punto $p^{(p)}$ queda definido por su argumento $(-\Phi_2)$ en el plano z y su imagen en el plano ξ posee el argumento

$$-\Phi_2 + \chi(-\Phi_2)$$

Por consiguiente se verificará la igualdad

$$-\Phi_2 - \chi(\Phi_2) = -\Phi_2 + \chi(\Phi_2)$$

y por consiguiente

$$\chi(-\Phi_2) = -\chi(\Phi_2)$$

que muestra que $\chi(\Phi_2)$ es una función impar. Es posible demostrar que cumple con las condiciones de Dirichlet y por consiguiente puede ser expresada en términos de una serie de Fourier:

$$\chi(\Phi_2) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \operatorname{sen}(p\,n\,\Phi_2) \qquad (13)$$

Resulta entonces:

$$\frac{1}{2\pi R}\oint_{C_2}\theta_2(\sigma_2)\,d\sigma_2 = \frac{1}{2\pi R}\oint_{C_2}\Phi_2\,d\sigma_2 + \frac{1}{2\pi R}\oint_{C_2}\chi(\Phi_2)\,d\sigma_2$$

Como $d\sigma_2 = R\,d\Phi_2$ resulta por consiguiente:

$$\frac{1}{2\pi R}\oint_{C_2}\theta_2(\sigma_2)\,d\sigma_2 = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\Phi_2 \,.\, d\Phi_2 + \frac{1}{2\pi}\sum_{n=1}^{\infty} b_n \int_0^{2\pi}\operatorname{sen}(pn\Phi_2)\,d\Phi_2 = \pi$$

La ecuación (11) es por consiguiente:

$$\theta_2(\sigma_2) = -2\beta(\sigma_2) + \pi - \frac{1}{\pi}\oint_{C_1} \frac{\theta_1(\sigma_1)\cos(n_t, r)}{r}\, d\sigma_1;\ z \varepsilon C_2 \tag{14}$$

En síntesis, si C_2 es un círculo y la región tiene p-ejes de simetría, las ecuaciones integrales que gobiernan el problema son (6 *b*) y (14).

Siguiendo un razonamiento análogo se puede mostrar que si C_1 es un círculo y el dominio tiene p-ejes de simetría, las ecuaciones integrales gobernantes son la (6 *a*) y la siguiente ecuación:

$$\theta_1(\sigma_1) = -2\beta(\sigma_1) + \frac{1}{\pi}\oint_{C_2} \frac{\theta_2(\sigma_2)\cos(n_t, r)}{r}\, d\sigma_2 - \pi;\ z \varepsilon C_1 \tag{15}$$

Las ecuaciones (14) y (15) fueron obtenidas por el autor en Ref. 3.

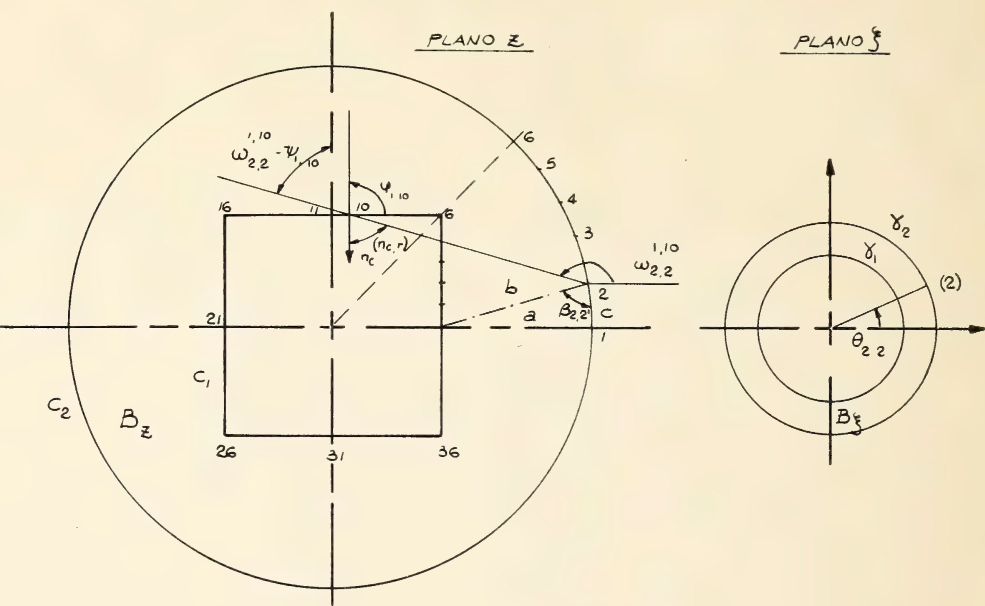


Figura 7

SOLUCION NUMERICA DEL SISTEMA DE ECUACIONES INTEGRALES

La técnica más sencilla para resolver el sistema de ecuaciones integrales consiste en dividir cada contorno en pequeños segmentos de curva y reemplazar las integrales por sumatorias. Resulta así un sistema de ecuaciones lineales en un conjunto discreto de valores aproximados de las incógnitas θ_i.

En referencia 3 el autor ha considerado el dominio que se muestra en la Figura 8 donde se esquematiza también el procedimiento numérico.

Es importante mencionar que el número de subdivisiones a tomar es en general muy grande y se necesita una computadora electrónica de capacidad media para poder obtener buena precisión en la determinación de la función que efectúa la transformación.

DETERMINACION DE LA FUNCION

La existencia de la función que efectúa la transformación de una región arbitraria doblemente conexa en un anillo está demostrada en un teorema conocido [5].

Con respecto a la determinación de la función-transformación, el método más sencillo y que permite buena aproximación de dominios relativamente simples es el de suponer que aquella puede ser expresada mediante una serie de Laurent truncada:

$$z = \sum_{j=-q}^{s} a_{1+jp}\, \xi^{1+jp} \tag{16}$$

Los coeficientes a_{1+jp} y el radio ρ_2 se determinan mediante la conocida técnica de colocación por puntos en ambos contornos (el radio ρ_1 se toma igual a la unidad). Como el sistema es no lineal en la incógnita ρ_2 y la solución del sistema se torna sumamente compleja es posible obtener una solución aproximada mediante aproximaciones sucesivas en aquellos problemas donde $p \geq 1$ y el contorno externo es un círculo [3]. Si $p \geq 1$, los coeficientes $a_1 + jp$ son reales [5].

Cabe mencionar que el método desarrollado por Richardson [4] es mucho más general que el que se presenta en la Ref. 3, ya que es válido para cualquier tipo de región.

Sigiendo la técnica desarrollada en Ref. 3, se obtiene la siguiente función transformación para el dominio de la Figura 6 (Circunferencia de radio R y cuadrado de lado 2 a).

$$\begin{aligned} z = {} & 5.9037737\, \xi - 0.9956698\, \xi^{-3} + 0.08597233\, \xi^{-7} - 0.0249356\, \xi^{-11} + \\ & + 0.009366175\, \xi^{-15} - 0.003723699\, \xi^{-19} + 0.000958236\, \xi^{-23} + \\ & + 0.0241344\, \xi^{5} + 0.00005452\, \xi^{9} \end{aligned} \tag{17}$$

donde $R = 9.40$, $a = 5.00$.

El máximo error en la transformación de C_1 es del orden de 0.002 por ciento y para C_2 es 0.02 por ciento [3]. El radio de la circunferencia exterior es $\rho_2 = 1.5912$.

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece las valiosas sugerencias ycrítica constructiva de la Dra Agnes Panzone (Departamento de Matemáticas, U.N.S.). Diversas aplicaciones del método de representación conforme de regiones doblemente conexas en varios campos de la física matemática son realizados actualmente en el Instituto de Ingenіería de la Universidad Nacional del Sur, mediante los auspicios del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas [6-8].

REFERENCIAS

1 L. V. Kantorovitch and V. Muratov, *Conformal Mapping of Simply and Multiply Connected Regions*, editado por Smirnov: "Works of the Scientific Research Institute of Mathematics and Mechanics", Leningrad State University, Leningrad, 1937.

2 S. Bergman, *Partial Differential Equations, Advanced Tropics*, Brown University, Summer Session, 1941.

3 P. A. Laura, *Conformal Mapping of a Class of Doubly Connected Regions*, Technical Report Nº 8 to NASA; The Catholic University of America, Washington D.C., 1965.

4 M. K. Richardson. 1965 Ph. D., Dissertation, University of Alabama. *A numerical method for the conformal mapping of finite doubly connected regions with application to the torsion problem for hollow bars.*

5 L. V. Kantorovich and V. I. Krylov. 1958. *Approximate Methods of Higher Analysis.* New York: Interscience.

6 P. A. Laura, E. Romanelli and M. Maurizi, *On the Analysis of Waveguides of Doubly Connected Cross Section by the Method of Conformal Mapping*, Journal of Sound and Vibration, Vol. 20, Nº 1, pp. 27-38, 1972.

7 P. A, Laura, E. Romanelli and M. Maurizi, *Determination of Cutoff Frequencies of a Square Waveguide with a Concentric Inner Circular Boundary*, Proceedings IEEE, Vol. 60, Nº 4, p. 451-452, 1972.

8 P. A. Laura and R. Ercoli, *A Solution of the Unsteady Diffusion Equation in an Arbitrary, Doubly Connected Region*, Nuclear Engineering and Design, Vol. 23, p. 1-9, 1972.

APLICACION DEL MODELO DE LA PELICULA-PENETRACION A LA REACCION QUIMICA DE ORDEN CERO

Por M. S. BIDNER [1], H. M. LUPIN [2] y J. C. MERCHUK [1]

RESUMEN

Fue obtenida la solución analítica de la ecuación diferencial que describe el fenómeno de absorción gas-líquido acompañada por una reacción química de orden cero, utilizando el modelo de la Película Penetración para transferencia de masa.

Se encontraron expresiones para los perfiles de concentración y el flujo de materia.

ABSTRACT

The analytic solution of the differential equation describing the phenomenon of gas-liquid absorption accompanied by a zero order chemical reaction is obtained, using the Film-Penetration Model for mass transfer.

Expressions for the concentration profiles and the mass transfer rate are derived.

La absorción de un gas con simultánea reacción química es un proceso común en la industria química. Resulta difícil encontrar una planta industrial medianamente compleja en la cual en alguna de sus etapas no haya que absorber un gas, sea para obtener un determinado producto en la fase líquida, sea para purificar una corriente gaseosa de un componente indeseable que se debe absorber selectivamente.

La ecuación diferencial que describe el proceso será:

$$D_i \nabla^2 c_i = \frac{\partial c_i}{\partial t} + v \cdot \nabla c_i + R_i \qquad i = 1, 2 \ldots, q \qquad [1]$$

donde Ri es la velocidad de reacción y q el número de reactivos que intervienen en la reacción química.

Sólo en casos muy especiales puede integrarse analíticamente el sistema [1] de q ecuaciones, por ejemplo en los equipos donde se conoce el perfil de velocidades en el líquido, cuando la velocidad de reacción está representada por un término lineal y existe un solo reactivo.

[1] Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional de La Plata.
[2] Departamento de Ingeniería Química. Universidad Provincial de Mar del Plata.

Para aplicar la ecuación [1] a sistemas reales, deben hacerse diversas simplificaciones que permitan despreciar alguno de sus términos.

Estas suposiciones constituyen los llamados "modelos" para la transferencia de materia y se pueden clasificar primariamente según el valor que adquiere el término $v.\nabla ci$ que engloba la fluido dinámica del sistema.

Los modelos del tipo de "la capa límite" postulan una cierta distribución de velocidades en la cercanía de la interfase. En cambio se anula directamente el término de velocidad en los modelos del tipo "líquido estático".

El más completo de estos últimos es el modelo de la Película Penetración propuesto por Toor y Marcello [1] para el caso físico. Como su nombre lo indica, da como casos particulares extremos el modelo de la Película de Withman [2] y, el de la Renovación Superficial de Danckwerts [3].

La relación deducida por Withman entre el coeficiente de transferencia de materia y la difusividad es lineal

$$k_L \propto D_i$$

mientras que Danckwerts predice

$$k_L \propto D_i^{0,5}$$

Si bien algunos datos experimentales confirman el exponente 0,5 (4), otros indican una variación entre 0,5 y 1 (5), lo que le da validez experimental al modelo de Toor y Marchello.

EL MODELO DE LA PELICULA-PENETRACION

Se supone que el fluido está formado por elementos discretos, remolinos, que permanecen estacionarios un cierto tiempo en la interfase, absorbiendo el gas, para luego volver al seno turbulento donde existe un mezclado total.

La ecuación que describe la absorción de una única sustancia A es

$$D_A \nabla^2 c_A = \frac{\partial c_A}{\partial t} + R_A \qquad [2]$$

las condiciones iniciales y de borde

$$x = 0 \qquad t > 0 \qquad c_A = c_{Ai} \qquad [3]$$

$$x = L \qquad t > 0 \qquad c_A = c_{AL} \qquad [4]$$

$$x > 0 \qquad t = 0 \qquad c_A = c_{AL} \qquad [5]$$

La condición inicial indica que el elemento llega a la interfase con una concentración uniforme c_{AL}.

En el punto de contacto con el gas, de acuerdo a [3] se alcanza instantáneamente el equilibrio físico: $c_A = c_{Ai}$, donde c_{Ai} es la concentración en equilibrio con el componente A en el gas. Esto equivale a suponer despreciable la resistencia en la fase gaseosa.

La concentración interfacial permanece constante durante todo el tiempo de contacto y la concentración en el elemento irá aumentando con el tiempo, de acuerdo con la [2].

El aumento está sujeto a los límites c_{Ai} en la interfase gas-líquido y c_{AL} en el otro extremo del elemento donde $x = L$ y constituye el límite entre el líquido estacionario y el seno turbulento del líquido.

Los elementos no necesariamente permanecen igual tiempo de contacto en la interfase: Toor y Marchello aceptan la distribución de tiempos de contacto propuesta por Danckwerts

$$f(t) = \frac{e^{-t/\theta}}{\theta} \qquad [6]$$

siendo θ el tiempo medio de contacto.

De este modo aparecen los dos parámetros del sistema θ y L, el espesor del elemento de fluido. Una descripción más detallada de este modelo puede verse en el trabajo original de Toor y Marcello.

LA REACCION QUIMICA

El término correspondiente a la reacción química tomará diversas formas según la cinética particular.

No se ha encarado hasta el presente la solución analítica del problema cuando la velocidad de reacción guarda una relación no lineal con la concentración.

Para el caso de reacción de primer orden, la ecuación [2] fue resuelta primero por Huang y Kuo ([11]) para el caso de $c_L = 0$ y luego con más generalidad, por Lupin y Merchuk ([6]).

En el presente trabajo se resuelve el caso correspondiente a reacción de orden cero.

Una reacción es de orden cero cuando la velocidad de reacción es independiente de la concentración del reactivo. Van de Vusse calcula que la oxidación de hidrocarburos sería de orden cero por encima de 200 mm Hg de presión.

En conclusión: la cinética de orden cero tiene una cota inferior de concentraciones. De acuerdo con esa idea Astarita ([8]) expresa la velocidad de reacción como

$$R = k_0 \, Y (c - c') \qquad [7]$$

siendo Y la función de Heaviside y c' la cota en la concentración

$$Y (c - c') = 1 \quad \text{para} \quad c \geq c'$$
$$Y (c - c') = 0 \quad \text{para} \quad c < c'$$

Este enfoque matemático significa que por debajo de la cota c' la velocidad de reacción es nula y estaríamos en un caso de difusión pura.

La realidad es diferente: para $c < c'$, puede suceder que la cinética de la reacción sea de un orden distinto de cero. En el ejemplo antes nombrado, Van de Vusse dedujo que, por debajo de los 200 m mHg la cinética es de primer orden.

De este modo las ecuaciones [1] se reducen a

$$D_A \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} = \frac{\partial c_A}{\partial t} + k_0 \qquad [8]$$

válido para $c_A > c'_A$

con las condiciones iniciales y de contorno [3], [4] y [5].

SOLUCION MATEMATICA DE LA ECUACION DE DIFUSION CON SIMULTANEA REACCION DE ORDEN CERO

La ecuación [8] se resolvió mediante una superposición de soluciones:

$$c_A = u + w \qquad [9]$$

donde u es la solución a

$$D_A \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = k_0 \qquad [10]$$

con las condiciones de contorno

$$u(0) = c_{Ai} \qquad u(L) = c_{AL} \qquad [11]$$

y w es la solución de

$$D_A \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = \frac{\partial w}{\partial t} \qquad [12]$$

con las condiciones límite

$$\begin{aligned} w(x, 0) &= c_{AL} - u \\ w(0, t) &= 0 \\ w(L, t) &= 0 \end{aligned} \qquad [13]$$

La solución completa del perfil de concentraciones

$$c_A(x, t) = c_{Ai} - \frac{c_{Ai} - c_{AL}}{L} - \frac{k_0 x}{2 D_A}(L - x) -$$

$$- \frac{2(c_{Ai} - c_{AL})}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\operatorname{sen}(n \pi x / L)}{n} \cdot \exp\left(- \frac{D_A n^2 \pi^2}{L^2} \cdot t\right) + \qquad [14]$$

$$+ \frac{4 k_0 L^2}{D_A \pi^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\operatorname{sen}(m \pi x / L)}{m^3} \cdot \exp\left(- \frac{D_A m^2 \pi}{L^2} \cdot t\right)$$

OBTENCION DE LAS EXPRESIONES DEL FLUJO DE MATERIA

El flujo puntual es

$$\mathrm{N_A} = - D_\mathrm{A} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} \qquad [15]$$

Derivando la [14] respecto de x y reemplazando en [15]

$$\mathrm{N_A} = \frac{D_\mathrm{A}}{\mathrm{L}} (c_{\mathrm{A}i} - c_{\mathrm{AL}}) \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(- \frac{D_\mathrm{A}\, n^2 \pi^2}{\mathrm{L}^2} \cdot t\right)\right] +$$

$$+ \frac{k_0 \mathrm{L}}{2} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left(- \frac{D_\mathrm{A}\, n^2 \pi^2}{\mathrm{L}^2} \cdot t\right)\right] \qquad [16]$$

El flujo medio resulta de integrar $\mathrm{N_A}$ (t) a lo largo del tiempo

$$\overline{\mathrm{N}}_\mathrm{A} = \int_0^{\infty} \mathrm{N_A}\, s \exp\,(- st)\, dt \qquad [17]$$

La expresión [17] es consecuencia de suponer una distribución de tiempos de contacto (tiempo que el elemento de líquido permanece en la interfase con el gas) dada por Danckwerts. En ella s es la velocidad de renovación superficial.

Llamando

$$\gamma = \frac{D_\mathrm{A}}{\mathrm{L}^2 s} \qquad [18]$$

$$\overline{\mathrm{N}}_\mathrm{A} = \frac{D_\mathrm{A}}{\mathrm{L}} (c_{\mathrm{A}i} - c_{\mathrm{AL}}) \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1 + \gamma\, n^2 \pi^2}\right] +$$

$$+ \frac{k_0 \mathrm{L}}{2} \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \cdot \frac{1}{1 + \gamma\, m^2 \pi^2}\right] \qquad [19]$$

CASOS LIMITE: COMPARACION CON EXPRESIONES DE LA BIBLIOGRAFIA

La ecuación [19] se reduce a la expresión dada por Toor y Marchello [1] en ausencia de la reacción química. Cuando $k_0 \rightarrow 0$.

$$\mathrm{N_A} = \frac{D_\mathrm{A}}{\mathrm{L}} (c_{\mathrm{A}i} - c_{\mathrm{AL}}) \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1 + \gamma\, n^2 \pi^2}\right] \qquad [20]$$

Esta coincidencia no es obvia, pues si bien la [12] coincide con la ecuación diferencial planteada por dichos autores, no sucede lo mismo con las condiciones límite [13].

De las dos expresiones alternativas dadas por Toor y Marcello, ésta es la que converge más rápidamente a largos tiempos de contacto.

Por otra parte, si la velocidad de renovación es muy lenta ($\gamma \rightarrow \infty$), se tiene como extremo la transferencia de materia involucrando reacción química de orden cero según el modelo de la Película

$$\overline{N}_A = \frac{D_A}{L}(c_{Ai} - c_{AL}) + \frac{k_0 L}{2} \qquad [21]$$

La [21] concuerda con los resultados de Onda y Sada (9)

CONCLUSIONES

Se resolvió analíticamente la ecuación de difusión cuando existe simultáneamente una reacción química de orden cero, con las condiciones de contorno que resultan de aplicar el modelo de la Película-Penetración.

Se obtuvo la distribución de concentraciones postulándose la existencia de una cota inferior de modo que el perfil sólo será válido por encima de ella.

Fue deducida una expresión general para el flujo de materia. Para algunos casos límites particulares (modelo de la película, difusión sin reacción) esta expresión concuerda con las obtenidas previamente por otros investigadores.

La ecuación [14] es válida para concentraciones mayores de c'. Por debajo de esta cota, que para altos valores de k_0 puede alcanzarse para $x < L$, la reacción pasaría a ser de primer orden: por lo tanto el perfil encontrado es estrictamente válido para bajas velocidades de reacción.

Sin embargo, la pendiente de $c_A(x)$ en el origen, proporcional al flujo de materia, posiblemente no se vea afectada en forma notable por el cambio de orden de reacción, por lo cual se gana una mayor generalidad para la ecuación [16].

RECONOCIMIENTO

El Dr. Alfredo Calvelo ha contribuido con valiosos comentarios a la redacción de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Toor H. L. and Marchello J. M., A. I. Ch. E. Journal, *4*, 97 (1958).
2. Withman W. G. and Keats J. L., I. E. C. *4*, 186 (1922).
3. Danckwerts P. V., I. E. C. *43*, 1460 (1951).
4. Vivian and King J., A. I. Ch. E. J. *10* Nº 2, 221 (1964).
5. Skelland A. H. P. and Wellek R. M., A. I. Ch. E. J. *10*, 491 (1964).
6. Lupin H. M. y Merchuk J. C., A. I. Ch. E. Journal, *17*, 1243 (1971).
7. Van de Vusse J. G., Chem. Eng. Sci. *16*, 21 (1961).
8. Astarita G. and Marrucci G., I. E. C. Fundamentals, *2* Nº 1, 5 (1963).
9. Onda T. and Sada S., Chem. Proc. Plant. (Japan) (1966).
10. Chung B. T. F., Fan L. T. and Hwang C. L., Canadian J. Chem. Eng., *49*, 340 (1971).
11. Huang C. J. and Kuo C. H., A. I. Ch. E. Journal *9*, 161 (1963).

NOMENCLATURA

c_i concent.ación molar de i [mol/cm^3]
c_{Ai} concentración molar de A en la interfase
c_{AL} concentración molar de A en el fin del elemento ($x = L$)
c' cota inferior de validez de la cinética de orden cero
D difusidad [cm^2/seg]
D_{aII} número de Damkolher II
$f(t)$ función de distribución de tiempos de contacto
k_0 constante de velocidad de orden cero [mol/cm^3 . seg]
k_L coeficiente de transferencia de materia [cm/seg]
L longitud del elemento [cm]
m $2n - 1 = 1, 3, 5, 7, ...,$
n 1, 2, 3, 4, ...,
N_A flujo de materia puntual en la interfase mol/cm^2 seg
$\bar{N}_A$ flujo de materia medio
q número de componentes
R velocidad de reacción química [mol/m^3 . seg]
s velocidad de renovación superficial [1/seg]
t tiempo [seg]
u solución de la ecuación [10]
w solución de la ecuación [12]
x distancia medida a partir de la interfase [cm]

Letras griegas

α $1/D_{aII}^{0.5}$
θ tiempo medio de contacto

Subíndices

A reactivo A
i reactivo genérico i

EFECTO DEL "BEAN MOSAIC VIRUS" (BMV) SOBRE EL RENDIMIENTO EN DOS VARIEDADES COMERCIALES DE POROTO (« PHASEOLUS VULGARIS »)*

Por C. LEON y LEONOR CALOT [1]

RESUMEN

El mosaico común del poroto es una enfermedad ampliamente distribuida en los cultivos de los alrededores de Buenos Aires. El virus causante de este mosaico es *Bean mosaic virus* (BMV). Se estudió su incidencia en dos variedades comerciales de poroto: Bountiful (enano) y Balin de Albenga. En el análisis estadístico se aplicó el método Roemer para valorar la significancia de las diferencias entre las medias aritméticas de los rendimientos de las hileras sanas y virósicas para la variedad Bountiful y de las plantas sanas y virósicas para la variedad Balin de Albenga. Estas diferencias fueron muy significativas, lo que demostró que la enfermedad produce una sensible merma de los rendimientos.

SUMMARY

Common bean mosaic virus is a wide spread virus disease in bean fields around Buenos Aires. The causer agent is *Bean mosaic virus.* It was studied its yield incidence in two bean varieties: Bountiful and Balin de Albenga. It was used Roemer statistical method for appraising differences between arithmetical means of healthy and virosical rows yields for Bountiful variety and healthy and virosical plants for Balin de Albenga variety. Differences were very significant; so, the disease causes an appreciable decrease of yields in both varieties studied.

INTRODUCCION

En los cultivos de poroto que se extienden en los alrededores de Buenos Aires se encuentra ampliamente distribuido el mosaico común. Los síntomas se manifiestan agresivamente, tanto en hojas y legumbres como en el porte de la planta. Casi todas las variedades de poroto son susceptibles al *Bean mosaic virus* (BMV), el que llega al cultivo a través de la semilla y se difunde por la

* Trabajo realizado en la Cátedra de Fitopatología de la Facultad de Agronomía y Veterinaria de la Universidad de Buenos Aires con los fondos de CAFPTA (Comisión Administradora del Fondo para la Promoción de la Tecnología Agropecuaria). Plan Nº 124. Publicación Nº 4.

[1] Jefes de Trabajos Prácticos de la Cátedra de Fitopatología, Facultad de Agronomía y Veterinaria de Buenos Aires.

gran cantidad de vectores que pueden ser transmisores. Las condiciones expuestas suponen una considerable merma de rendimientos.

El objetivo de este trabajo fue evaluar esa merma en dos variedades de poroto; una variedad enana, Bountiful, poco difundida en nuestra zona hortícola pero muy susceptible a la enfermedad, y otra variedad de enrame, Balin de Albenga, temprana, la más utilizada para chaucha fresca, que también se caracterizó por su gran susceptibilidad. Los ensayos se realizaron en la Facultad de Agronomía y Veterinaria de la Universidad de Buenos Aires.

ANTECEDENTES

En EEUU Stewart y Reddick, en el año 1917, observaron un mosaico que se difundía en los cultivos de poroto. Rands y Brotherton (1925), estudiando la transmisión de enfermedades de poroto a través de semillas importadas de diferentes partes del mundo y de semillas de variedades de EEUU, encontraron que las provenientes de la República Argentina transmitían el mosaico. Fajardo (1930) consideró que esta enfermedad podría constituirse en factor limitante del cultivo y Harrison (1935) demostró la incidencia sobre el rendimento y la calidad de la variedad *Refugee* muy utilizada en EEUU. Smith y Hewitt (1938) clasificaron variedades de poroto de los EEUU según los síntomas que presentaban ante la infección viral y establecieron relaciones entre esos síntomas y la transmisión por semilla. El mosaico común en el Estado de Nueva York llegó a imposibilitar la cosecha de legumbres según Richards y Burkholder (1943), los que probaron la susceptibilidad de gran cantidad de variedades. En Sud América Costa y Forster (1941) en Brasil, Dongo y col. (1964) en Perú y Alvarez y Ziver (1965) en Chile, hicieron estudios sobre la virosis en esos países. Calot y col. (1971) han determinado la existencia del mosaico común del poroto en los cultivos de los alrededores de Buenos Aires, estableciendo que la mayoría de las variedades comerciales de poroto utilizadas en la producción de chaucha fresca son susceptibles al virus.

MATERIALES Y METODOS

Plantas utilizadas

Phaseolus vulgaris L. variedad Bountiful enano, cultivada para obtener chaucha fresca, Ensayo I.

Phaseolus vulgaris L. variedad Balin de Albenga, de enrame, temprana, cultivada para obtener chaucha fresca, Ensayo II.

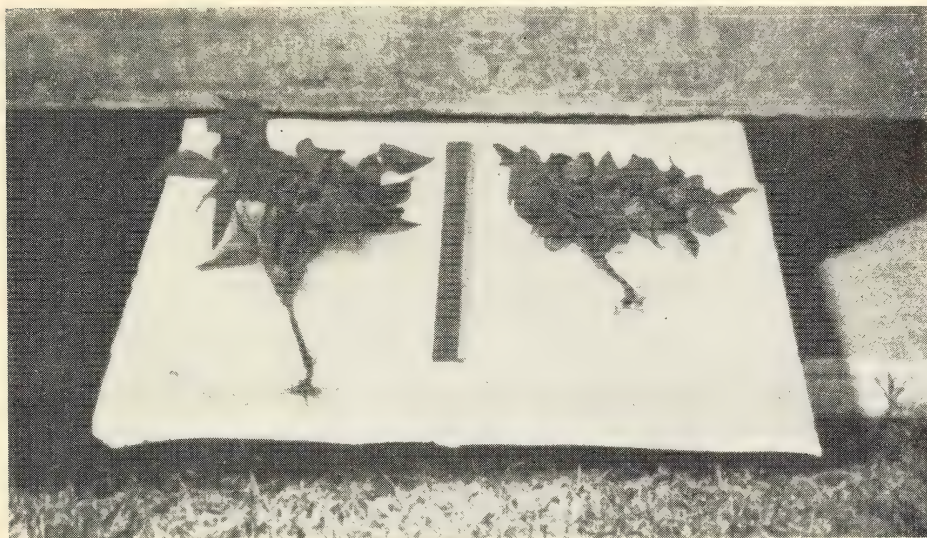
Diseño de los ensayos. — *Ensayo I:* Se sembró en un tablón de 4,5 m de ancho por 9 m de largo dividido en 2 parcelas de 9 m por 2 m cada una, separadas entre sí por un camino de 0,50 m de ancho. Número de hileras por parcela: 12. Distancia entre hileras: 0,70 m. Número de golpes por hilera: 5. Cantidad de semillas por golpe: 2 a 3. Las hileras (V) de plantas inoculadas con virus y las hileras (T) de plantas testigo se distribuyeron al azar en la siguiente forma:

Hilera.........	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Tratamiento...	T	V	T	V	V	T	V	V	T	T	V	V	T	V	V	T	V	V	V	T	T	T	T	T

Ensayo II: Debido a que hubieron fallas en la germinación por el bajo poder germinativo de la semilla, en lugar de considerar rendimiento por hilera se decidió evaluar el mismo según la producción individual de 36 plantas sanas y 36 plantas virósicas al estado de legumbre verde.

Material virósico. — Se trabajó con Bean mosaic virus obtenido originalmente en cultivos de poroto de los alrededores de Buenos Aires y mantenido luego en invernáculo sobre la variedad de poroto Bountiful.

Trasmisión. — Para realizar la trasmisión mecánica del virus se maceraron en mortero hojas trifoliadas jóvenes con síntomas bien notables de virosis.



Variedad Bountiful enano. Diferencia en el crecimiento. *Izq.*, planta sana ; *Der.*, planta virósica

Se utilizaron plantas enfermas de aproximadamente 1 mes de edad, 15 a 20 días después de haberlas inoculado. El jugo virósico se diluyó en un buffer de pH 7,5 constituido por partes iguales de sulfito de sodio 0,02 M y fosfato bipotásico 0,02 M. Las hojas por infectar se espolvorearon con carborundum malla 300 y se rasparon suavemente con una gasa empapada en el jugo virósico. Los testigos fueron tratados en la misma forma pero empleando jugos de plantas sanas.

Insecticida. — Dado que este virus es trasmitido por muchos áfidos según Fajardo (1930), Zaumeyer y Kearns (1936), Zettler y Wilkinson (1966), para evitar la propagación de la enfermedad por este medio, se realizaron pulverizaciones semanales con "Fentoato" (0,0-dimetil-0-(3-metil-4-nitrofenil) fosforotioato) al 2 $^{0}/_{00}$.

Método estadístico. — Se aplicó el método Roemer para valorar la significancia de la diferencia entre la media aritmética de las hileras sanas y la de las hileras virósicas para el ensayo I, y la media aritmética de las plantas sanas y la de las plantas virósicas para el ensayo II.

CUADRO 1

Peso en gramos de legumbres verdes provenientes de plantas virósicas y sanas (variedad Bountiful enano) Ensayo I

Hilera (1)		Peso de legumbres verdes (en gramos)				Totales por hileras en gramos
		1ª Cosecha	2ª Cosecha	3ª Cosecha	4ª Cosecha	
1	T	126	160	125	23	434
2	V	0	0	0	0	0
3	T	59	202	215	72	548
4	V	5	8	23	22	58
5	V	4	0	265	0	269
6	T	87	300	295	28	710
7	V	13	100	40	7	160
8	V	12	125	85	13	235
9	T	114	340	195	0	649
10	T	53	290	0	165	508
11	V	8	110	110	45	273
12	V	65	157	72	32	326
13	T	0	98	28	0	126
14	V	0	0	0	0	0
15	V	0	0	0	0	0
16	T	0	45	0	0	45
17	V	0	0	0	0	0
18	V	0	0	0	0	0
19	V	0	13	18	0	31
20	T	0	25	24	63	112
21	T	0	72	22	0	94
22	T	13	100	105	130	348
23	T	30	165	240	52	487
24	T	53	172	225	46	496

[1] T, testigo ; V, virósica.

CUADRO 2

Significancia de las diferencias entre la media aritmética de las hileras sanas y la media aritmética de las hileras virósicas (variedad Bountiful) Ensayo I

Media aritmética de las hileras sanas	379,75 gr
Media aritmética de las hileras virósicas	112,66 gr
Varianza de las hileras sanas	48756,19
Varianza de las hileras virósicas	15472,23
Grados de libertad	22
Valor *t* calculado	4,01 [1]

[1] Significativo al 1 °/₀.

CUADRO 3

Peso en gramos de legumbres verdes provenientes de plantas virósicas y sanas (variedad Balin de Albenga) Ensayo II

Nº de planta	Peso de legumbres verdes (en gramos)						Totales en gramos	
	1ª Cosecha		2ª Cosecha		3ª Cosecha			
	V	S	V	S	V	S	V	S
1	8	23	15	47	17	201	40	271
2	0	98	0	35	0	8	0	141
3	33	60	0	0	28	306	61	366
4	0	65	0	0	19	0	19	65
5	0	125	0	95	19	93	19	313
6	0	0	18	39	0	140	18	179
7	0	85	0	0	22	31	22	116
8	0	95	0	0	10	47	10	142
9	0	48	0	29	0	0	0	77
10	0	12	7	70	0	63	7	145
11	0	0	0	28	0	26	0	54
12	50	45	62	62	0	9	112	116
13	0	92	0	87	0	67	0	246
14	0	11	11	95	0	143	11	249
15	0	45	35	52	7	125	42	222
16	34	8	33	25	0	137	67	170
17	0	0	0	0	0	43	0	43
18	0	13	20	37	9	114	29	164
19	0	40	0	0	79	68	79	108
20	0	90	0	0	14	57	14	147
21	0	65	0	24	10	28	10	117
22	0	6	0	0	0	114	0	120
23	0	7	75	20	4	77	79	104
24	9	137	0	0	3	81	12	218
25	0	27	68	40	0	86	68	153
26	0	0	0	20	6	72	6	92
27	6	165	29	0	43	30	78	195
28	57	64	0	29	4	272	61	365
29	0	40	17	0	48	119	65	159
30	15	0	0	0	7	183	22	183
31	0	10	3	34	51	47	54	91
32	0	132	0	22	0	12	0	166
33	0	0	0	0	3	128	3	128
34	0	0	0	44	0	26	0	70
35	0	0	7	67	0	33	7	100
36	0	0	0	0	14	113	14	113

V : Planta virósica. S : Planta sana.

CUADRO 4

Significancia de las diferencias entre la media aritmética de las plantas sanas y la media aritmética de las plantas virósicas (variedad Balin de Albenga) Ensayo II

Media aritmética de las plantas sanas	158,55 gr
Media aritmética de las plantas virósicas	28,58 gr
Varianza de las plantas sanas	6233,84
Varianza de las plantas virósicas	889,38
Grados de libertad	70
Valor *t* calculado	971 [1]

[1] Significativo al 1 °/₀.

RESULTADOS

Los síntomas observados sobre poroto fueron foliolos deformados, alargados, asimétricos. Láminas ampolladas con zonas alternadas verde oscuro y verde claro. Espinastia. Se presentó un acentuado nanismo. La longitud promedio de la parte aérea para la variedad Bountiful fue de 45 cm en las plantas sanas y 32 cm en las plantas virósicas, refiriéndose estas medidas a vegetales en plena producción. Fig. 1. Tanto en las variedades Bountiful como Balin de Albenga, mientras las plantas sanas produjeron legumbres de un tamaño normal, las plantas virósicas formaron gran cantidad de legumbres pequeñas, muchas veces curvadas, de 2 ó 3 cm de largo, que no prosperaron.

Ensayo I: Los primeros síntomas sobre la variedad Bountiful aparecieron a los 10 días de realizada la inoculación. El 87 % de las plantas inoculadas con el jugo infectivo presentaron síntomas virósicos. Aproximadamente 20 % de las plantas de hileras no inoculadas manifestaron la enfermedad. Este porcentaje no es elevado si se tiene en cuenta que el virus se trasmite comúnmente por semillas. Los resultados de la cosecha de legumbres verdes de plantas virósicas y sanas figuran en Cuadro 1.

Ensayo II: Los síntomas sobre la variedad Balin de Albenga comenzaron a observarse a los 16 días de realizada la inoculación. Los resultados de la cosecha de legumbres verdes de plantas virósicas y sanas figuran en Cuadro 3.

CONCLUSIONES

Según los cálculos estadísticos realizados, la diferencia entre las medias aritméticas de las hileras sanas y virósicas para el ensayo I y la diferencia entre las medias aritméticas de las plantas sanas y virósicas para el ensayo II fueron muy significativas, cuadros 2 y 4. En la variedad Bountiful, 6 de las 12 hileras inoculadas con el BMV no pudieron ser cosechadas por falta de producción de legumbres; el rendimiento total de las hileras sanas fue 3 veces mayor que el de las virósicas. La diferencia se acentuó en el caso de la variedad Balin de Albenga, donde las plantas sanas rindieron 5 veces más que las virósicas.

BIBLIOGRAFIA

Alvarez, M. A. y Ziver, A. *El "Strain" NY 15 del mosaico común del frejol en Chile.* Agricultura Técnica 25 (4): 171-172, 1965.

Calot, Leonor; León, C. y Teyssandier, E. *El mosaico común del poroto* (Phaseolus vulgaris) *en quintas de los alrededores de Buenos Aires.* Revista de la Facultad de Agronomía y Veterinaria, Buenos Aires, 19 (1-2), 1971.

Costa, A. S. y Forster, R. *Duas molestias de virus de Feijoeiro* (Phaseolus vulgaris L.). O Biologico 7 (7): 177-182, 1941.

Dongo, D.; Segundo, L. y Aza Sotomayor, C. *Identificación de virus del frijol.* Informe especial Nº 9, Dep. Inf. Téc. SUPA Lima, Perú, 11 pp., 1964.

Fajardo, T. G. *Studies on the mosaic disease of bean* (Phaseolus vulgaris L.). Phythopathology 20 (6): 469-494, 1930.

Harrison, A. L. *Mosaic of the Refugee bean.* New York State Agricultural Experiment Station. Bulletin Nº 656, 1935.

Rands, R. D., y Brotherton, W. Jr. *Bean varietal tests for diseases resistance.* J. Agric. Res. 31 (2): 101-154, 1925.

Richards, B. L. Jr. y Burkholder, W. H. *A new mosaic disease of beans.* Phytopathology 33 (12): 1215, 1943 (Notes).

Smith, F. L. y Hewitt, W. B. *Varietal susceptibility to common bean mosaic and transmission through seed.* Univ. California Agr. Expt. Sta. Bull. 621. 18 p., 1938.

Stewart, V. B. y Reddick, D. *Bean mosaic.* Phytopathology (Abstr.) 7 (7): 61, 1917.

Zaumeyer, W. J. y Kearns, C. W. *The relation of aphids to the transmission of bean mosaic.* Phytopathology 26 (6): 614-629, 1936.

Zettler, F. W. y Wilkinson, R. E. *Effect of probing behavior and starvation of* Mizus persicae *on transmission of bean common mosaic virus.* Phytopathology 56 (9): 1079, 1966.

ACTINOMICOSIS CERVICO-FACIAL

Por Dra. MARTA BEATRIZ NEGRONI de BONVEHI [1]

RESUMEN

Se considera la ubicación taxonómica de los Actinomycetaceae con los distintos géneros que abarca, las distintas pruebas bioquímicas que se deben realizar para llegar a una especificación.

La descripción de la sintomatología de las actinomicosis cérvico-faciales con su evolución por trayectos fistulosos hacia el exterior, es seguida de una breve reseña de los casos diagnosticados en la Cátedra en el corriente año, donde se pone de manifiesto un antecedente traumático como causa desencadenante de esta afección.

El diagnóstico de la enfermedad se hace por el examen microscópico y los cultivos, pero la tipificación de género y especie por distintas reacciones.

SUMMARY

Taxonomy of Actinomycetaceae with its different genera as well as the biochemical tests for the species classifications are considered.

Symptomatology of cervico-facial actinomycoses and its evolution to the superficial tissues through multiple sinuses is described. A summary of the cases observed in the Chair of Microbiology is reported emphasizing the trauma as the predisposing cause.

The diagnosis of the disease can be made by microscopic examination and cultures but biological tests are necessary to classify the different species.

La ubicación sistemática de los Actinomyces dentro de los Schizomycetes es un hecho conocido desde hace algún tiempo, pero es motivo de interés en estos últimos años una de las familias de este orden, la familia *Actinomycetaceae*, que ha sufrido ciertas modificaciones en su clasificación. Por pertenecer a esta familia los agentes etiológicos de las actinomicosis cérvico faciales es que me voy a ocupar de ellos en especial.

Las *Actinomycetaceae* son bacterias gram positivas predominantemente de aspecto difteroide con tendencia a dar filamentos ramificados en los tejidos y en algunas etapas de su desarrollo. Estos filamentos se fragmentan con facilidad en elementos cocoides o bacilares. No producen micelio aéreo ni esporos, no son móviles ni ácido-alcohol resistentes.

[1] Profesora Adjunta Ordinaria Cátedra de Microbiología. Facultad de Odontología de Buenos Aires, 1970.

Se comportan como anaerobios facultativos, anaerobios o aerobios. Fermentan los carbohidratos, sin desprendimiento de gas. Pueden ser catalasa positivos o negativos.

Ya que esta familia abarca muchos géneros morfológicamente iguales, son muchas las pruebas que se deben practicar antes de llegar a una identificación correcta.

La primer experiencia a realizar para tipificar una especie debe ser la de comprobar sus requerimientos de oxígeno; para esto se siembra la cepa por cuadruplicado incubando un tubo en aerobiosis, otro en aerobiosis con CO_2; otro en anaerobiosis y el último en anaerobiosis con CO_2. En este momento se deben realizar preparaciones coloreadas para verificar sus caracteres micromorfológicos.

Continuando con el estudio se siembran dos cajas, una con agar infusión de corazón y cerebro y otra con este mismo medio con agar sangre que se incuban a 37°; la primera durante 24 a 48 horas y la segunda durante 7 días; ambas en las condiciones atmosféricas adecuadas para el microorganismo. En la caja que se examina a las 24 a 48 horas se ve la formación de microcolonias y en la otra las macrocolonias.

Otra prueba de especial interés es la prueba de catalasa que se puede realizar en portaobjeto colocando un poco del desarrollo y una gota de $H_2 O_2$ al 3 %.

Las reacciones bioquímicas que se realizan con estos gérmenes son: fermentación de hidratos de carbono, hidrólisis del almidón y de la gelatina, producción de indol, reducción de nitratos a nitritos, reacciones de rojo de metilo y Voges-Proskaner, formación de hidrógeno sulfurado y acción sobre la leche tornasolada. El estudio de la composición química de la pared celular, la patogenicidad y antigenicidad son indispensables para llegar a una identificación definitiva.

La familia *Actinomycetaceae* incluye varios géneros, la clave para la clasificación de los mismos se basa en los requerimientos de oxígeno, aspecto de las microcolonias y propiedades bioquímicas.

Las características más importantes de estos géneros y las especies que ellos abarcan son las siguientes:

1. Actinomyces. — Bacterias Gram positivas que se tiñen irregularmente, no ácido resistentes, no móviles, no forman esporos. Dan ramificaciones verdaderas o formas difteroides. Son anerobios o anaerobios facultatativos. Catalasa positivos o negativos. Fermenta carbohidratos con producción de ácido, pero sin gas, pueden dar ácido acético, fórmico, láctico, succínico pero no dan ácido propiónico. La pared celular no contiene arabinosa. Ciertas especies son patógenas para el animal y el hombre.

A. bovis: Anaerobio, microcolonias lisas, catalasa negativos. No reduce nitratos, hidroliza el almidón insoluble. Aislado de infecciones animales.

A. odontolyticus: Anaerobio, microcolonias filamentosas, catalasa negativos. Reduce nitratos. No hidroliza el almidón insoluble. Aislado de saliva, cavidades cariosas, conductos y de otros materiales clínicos.

A. israelii: Anaerobio, microcolonias filamentosas, catalasa negativos. Fermenta ribosa, xilosa y a veces arabinosa. Aislado de cavidad oral, criptas amigdalinas y tártaro.

A. naeslundii: Microcolonias filamentosas, catalasa negativos. Rara vez fermenta ribosa, xilosa o arabinosa. Aislado de cavidad oral, criptas amigdalinas, tártaro, abcesos de origen dentario y saliva. Desarrolla mejor en aerobiosis.

A. viscosus: Aerobio, catalasa positivos, microcolonias filamentosas. Reduce nitratos hidroliza almidón insoluble lentamente. No fermenta ribosa, xilosa o arabinosa. Aislado de cavidad oral de hamsters, ratas y del hombre.

2. Arachnia. — Gram positivos, no ácido resistentes, no móviles, no dan esporos. Filamentos ramificados y formas difteroides. Metabolismo fermentativo, microcolonias filamentosas. La pared celular contiene ácido diaminopinélico.

A. propionica: Catalasa negativos, anerobios facultativos, forma ácido propiónico. Produce infecciones lagrimales y actinomicosis diseminada no se conoce sus hábitat.

3. Bifidobacterium. — Elementos Gram positivos, no ácido resistentes, no forman esporos, no móviles, se tiñen irregularmente. Catalasa negativos.

B. bifidum: Anaerobio microcolonia lisa. Aislados del tracto alimentario del hombre.

4. Bacterionema. — Elementos Gram positivos, no ácido resistentes, no da esporos, no móvil, filamentos de 1 a 1,5 μ a 20 $-200\,\mu$ y bacilos de 1,5-2,5 a 3 a 10 μ. Lo característico es un bacilo unido a un filamento. Anaerobios o aerobios facultativos. Catalasa positivos o negativos, microcolonias filamentosas. Fermenta los hidratos de carbono con producción de ácido y a veces de gas.

B. matruchotti: Aislado de cavidad oral de hombres y primates.

5. Rothia. — Elementos Gram positivos no ácido resistentes, no forma esporos, no móvil, células cocoides, difteroides o filamentosas. Microcolonia lisa. Catalasa positiva. Fermenta hidratos de carbono con producción de ácido pero no da ácido propiónico. La pared celular tiene alanina, ácido glutámico, lisina y galactosa.

R. dentocariosa: Común en la cavidad oral del hombre.

6. Actinomyces eriksonii. — Están en una ubicación discutida entre el Bifidobacterium y los Actinomyces. Es catalasa negativo, anaerobio, se encuentra en cavidad oral del hombre, esputo y criptas amigdalinas.

Como vemos en las distintas partes de la cavidad bucal se pueden encontrar siete especies de distintos géneros y especies de la familia *Actinomycetaceae*, algunos de ellos *(A. israelli y naeslundii)* son patógenos en potencia provocando una infección autógena o endógena como es la actinomicosis cérvico-facial.

Actinomicosis cérvico-facial. — *Definición:* Es una lesión seudotumoral localizada frecuentemente en el ángulo mandibular. Esta tumoración, en principio leñosa, posteriormente se reblandece y fístula por múltiples trayectos dejando drenar pus con granos parasitarios.

Mecanismo de infección. — Los Actinomyces, como ya se ha dicho, son huéspedes de la cavidad bucal; en mayor número en las caries penetrantes y fondo de bolsas paradentósicas. Si bien esto es común, es necesaria la concurrencia de un factor importantísimo para que se instale una actinomicosis. Este factor casi imprescindible es un traumatismo, ya sea un micro o macrotraumatismo. Un microtraumatismo puede ser el roce constante de una cavidad de caries, una erupción defectuosa de un molar con pericoronaritis a repetición; un macrotraumatismo puede ser una extracción laboriosa, una fractura mandibular o algún otro trauma que, aunque sea externo ponga en actividad estos gérmenes favoreciendo una infección que progresa de dentro hacia afuera.

Sintomatología: La mayoría de las veces esta enfermedad aparece en forma brusca y es entonces de evolución aguda. El proceso es confundido con un abceso de origen dentario con enrojecimiento de la zona tumefacta, dolor, calor y dificultad en la deglución.

En otras ocasiones es de iniciación más lenta y evolución subaguda o crónica.

Tanto en una como en otra forma hay un período de estado que se caracteriza por cuatro síntomas: hinchazón, dolor, trismus y fistulación.

La hinchazón es elástica o leñosa e interesa las partes blandas externas.

El dolor es de variada intensidad relacionado con el tipo de evolución, así en las formas subagudas o crónicas puede ser más ligero y aún faltar, mientras que en las formas agudas puede dar un tipo neuralgia.

El trismus, debido a la irritación de los músculos elevadores del maxilar también, es variable, aunque a veces es un síntoma precoz.

El período de fistulización aparece después del reblandecimiento de la tumoración en uno o varios puntos, dejando lugar a orificios externos más o menos carnosos y mamelonantes.

El pus puede ser blanquecino, sanguinolento o amarillento.

La ausencia de adenopatía satélite es un carácter diferencial con otros procesos de origen dentario y debe ser tenido muy en cuenta.

Diagnóstico: El único diagnóstico correcto es el bateriológico, aunque los datos clínicos son importantes no son suficientes por sí solos.

Se toma material de las fístulas, previa desinfección superficial de la zona, con pipeta Pasteur o jeringa con aguja gruesa o trocar.

El pus obtenido se observa sobre un fondo oscuro para ver si hay granos, en caso de existir se toma uno de ellos, se coloca entre porta y cubreobjetos y se hace una observación en fresco. Se aprecia una masa de contornos lobulados o festoneados a veces con clavas refringentes. Después de esta primera observación es aconsejable retirar el cubreobjeto, fijar y hacer una coloración de Gram. Con esta técnica se observa que el centro del grano está formado por filamentos finos entrelazados Gram positivos.

En otras ocasiones no se observan granos a simple vista, entonces se hace un extendido del pus coloreando también por el método de Gram.

Los cultivos se hacen en agar blando glucosado sembrando por dilución en 2 ó 3 tubos, como estos gérmenes son sensibles a los antibióticos, lo único que se puede hacer para evitar contaminación con otras bacterias es el lavado

de los granos en agua destilada estéril antes de sembrar. Estos cultivos se incuban a 37° durante 4 a 8 días.

Para los fines terapéuticos es suficiente el diagnóstico por medio del examen microscópico y los cultivos, pero si se quiere tipificar el germen se debe recurrir al estudio de los caracteres morfológicos y fisiológicos antes mencionados.

Hasta el momento en la Cátedra se han diagnosticado en el corriente año quince casos de actinomicosis cérvico-facial. La mayoría de los materiales fueron remitidos del Hospital Nacional de Odontología.

Paciente nº 1. (Sra. G. P.) de 24 años, actinomicosis cévico-facial posterior a una extracción de un 1º molar inferior con caries penetrantes y que produjo alveolitis post-extracción. Evolución 2 meses.

Paciente nº 2. (niña M. M.) de tres años y medio; fístula submaxilar por un molar temporario con caries penetrante. Evolución 6 meses.

Paciente nº 3. (Srta. E. Q.) 25 años. Caries penetrante en 1º y 2º molares inferiores izquierdo, que se extraen; tres días antes había recibido un golpe en esa zona contra una puerta. Se realizó drenaje quirúrgico.

Pacinte nº 4. (Sr. C.) 35 años. Fractura de maxilar inferior lado derecho mal consolidado, drena espontáneamente, en el trazo de la fractura hay un tercer molar en mala posición que se extrae. Evolución un mes y medio.

Paciente nº 5. (Sr. N. B.) 22 años. Fístula subángulo mandibular después de una extracción laboriosa de un tercer molar.

Paciente nº 6. (Sr. L. O.) 53 años. Se carecen de otros datos.

Paciente nº 7. (Sr. L. H.). Tumoración submaxilar derecho drena espontáneamente.

Paciente nº 8. (Srta. L. I.) 18 años. Caries penetrante en el primer molar inferior izquierdo, se hace la extracción que cicatriza pero evoluciona en un mes la tumoración.

Paciente nº 9. (Sr. M. T.). Tumefacción subángulo mandibular. Drenaje quirúrgico. Evolución 15 días.

Paciente nº 10. (Sra. R. P.) 45 años. Segundo molar inferior izquierdo con caries penetrante, se extrae, tres meses después vuelve con la tumoración fistulizada. Recibía frecuentemente golpes en la cara por peleas conyugales.

Paciente nº 11. (Sr. A. S.) 21 años. Fístula subángulo mandibular derecha por extracción del 3º molar. Evolución 4 meses.

Paciente nº 12. (Srta. L. G.) 28 años. Diabética desde pequeña. Caries penetrante en el primer molar inferior, se hace la extracción.

Paciente nº 13. (niña M. G.) 13 años. Tumoración subángulo mandibular izquierda por extracción del segundo molar que tenía caries penetrante. Evolución 15 días.

Paciente nº 14. (Sr. J. O.) 25 años. Fístula submaxilar lado derecho había sufrido un traumatismo contra una mesa hacía 2 meses.

Paciente nº 15. (Sr. P. A.) 25 años. Tumoración maxilar inferior, aún no fistulizada, se drena por vestibular, sale pus con granos, no se palpan ganglios. Carie penetrante en el 1º molar inferior izquierdo. Evolución 5 días.

COMENTARIOS. — De la lectura de estos breves datos clínicos observamos que en todos ellos hay un antecedente traumático, micro o macrotrauma, como ya hicimos notar.

El material obtenido de muchos de estos pacientes había sido objeto de repetidos antibiogramas sin que se hubiera podido obtener ningún desarrollo; esto se debe a que como estos gérmenes son anaerobios el antibiograma debe realizarse con una técnica especial en agar blando glucosado. Es de hacer notar la importancia que tendría que junto con el material a examinar se remitiera una breve historia clínica para orientar al bacteriólogo en el tipo de examen a realizar.

A veces no se obtienen cultivos positivos debido a que frente a un cuadro de esta naturaleza la mayoría de los odontólogos comienzan a suministrar antibióticos, casi siempre de amplio espectro, que si bien no son eficaces, por su falta de especificidad y dosis, para eliminar por completo los Actinomyces, pero sí alteran su capacidad de desarrollarse en los cultivos. Lo aconsejable es suspender todo tratamiento por espacio de una semana antes de obtener una nueva muestra.

Es notable la eficacia de la Penicilina, en altas dosis, para combatir estos procesos y la conveniencia de su aplicación en forma sinérgica con sulfamidas.

BIBLIOGRAFIA

1. Brown, J. M.; Georg, L. K. and Waters Linck, C.: *Laboratory Identification of Rothia dentocariosa and Its occurrence in human clinical materials.* Apl. Microbiology. *17* (1): 150-156, 1969.
2. Gerencser, M. A. and Slack, J. M.: *Identification de cepas humanas de* Actinomyces viscosus. Ap. Microbiology *18* (1): 80-87, jul. 1969.
3. Negroni, P.: *Micosis profundas: Los Micetomas.* Editorial "El Ateneo", 1954.
4. Negroni, P.: *Micosis cutáneas y viscerales.* López Libreros, 4ta. edición, 1969.
5. Slack, J. M.; Landfried, S. y Gerencser, M.: *Estudio morfológico bioquímico y serológico de 64 cepas de* Actinomyces israelli. J. of Bact. *97* (2): 873-884, feb. 1969.
6. Slack, J. M.: *Family Actinomycetaceae.* 1969. Monografía con los datos del "Subgroup on Taxonomy of Microaerophilic Actinomycetes".
7. Snyder, M. L.; Bullock, W. and Parker, R. M.: *Studies on the oral filamentous bacteria I. Cell wall composition of* Actinomyces, Nocardia, Bacterionema *and* Leptotrichia. J. Infect. Dis., *117* (4): 332-340, 1967.
8. Snyder, M. L.; Slawson, M. S.; Bullock, W. and Parker, R. B.: *Studies on oral filamentous bacteria II. Serological relation-ships within the genera* Actinomyces, Nocardia, Bacterionema *and* Leptotrichia. J. Infect. Dist., *117* (4): 341-345, 1967.
9. Ritz, H. L.: *Selective medium for oral* Nocardia. J. Dent. Res., *45:* 4-11, March-April, 1966.

BROMACION DEL β-PINENO CON N-BROMOSUCCINIMIDA [1]

POR CESAR A. N. CATALAN, DAVID J. MEREP Y JUAN A. RETAMAR [2]

RESUMEN

En la bromación del β-pineno con N-bromosuccinimida se produce una transposición alílica obteniéndose el bromuro de mirtenilo; la formación de este compuesto fue confirmada por vía química y por su espectro de resonancia magnética nuclear.

SUMMARY

Bromination of β-pinene with N-bromosuccinimide produced, through an allylic rearrangement, myrtenyl bromide. The identity of this compound was confirmed by chemical means and by analysis of its n.m.r. spectrum.

La bromación del β-pineno (III) con N-bromosuccinimida (BSI), ha conducido al bromuro de mirtenilo (V), produciéndose durante la reacción una transposición alílica; en cambio, la bromación del α pineno (I) con BSI conduce al producto normal, el bromuro de verbenilo (II) [1].

La formación del bromuro de mirtenilo ha sido puesta en evidencia por la preparación de una serie de derivados y confirmada por su espectro de resonancia magnética nuclear. Se obtuvo el acetato de mirtenilo (VI) esterificando el bromuro de mirtenilo con solución alcohólica de acetato de plata; la saponificación del éster así obtenido condujo al mirtenol (VII), cuya posterior oxidación produjo mirtenal (VIII). La hidrogenación catalítica del mirtenal con carbón paladiado (Pd/C 5 %) dio lugar a la formación de mirtanal (dihidromirtenal) (IX).

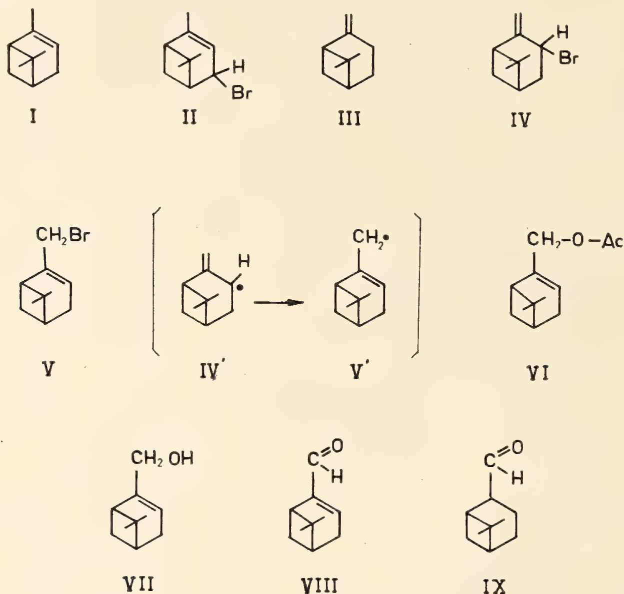
El espectro de r.m.n. del bromuro de mirtenilo (V) muestra, entre otras señales, los dos hidrógenos del grupo $-CH_2-Br$ a $\delta = 3{,}83$ acoplados alílicamente con el protón olefínico y el hidrógeno en carbono no saturado correspondiente al grupo $=\underset{|}{C}-H$ a $\delta = 5{,}54$ (los valores teóricos de acuerdo a Dailey y Schoolery [2] son $\delta = 3{,}88$ y $5{,}57$, respectivamente).

[1] Instituto de Química Orgánica, Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, Universidad Nacional de Tucumán, Argentina.

[2] Miembro de la Carrera de Investigador Científico del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

No aparecieron señales en la región de $\delta = 4{,}50$ y $\delta = 4{,}03$, que hubieran correspondido a los hidrógenos de los grupos $= CH_2$ y $>C<^{Br}_{H}$ del producto sin transposición, el bromuro de pinocarvilo (IV).

Ya que la bromación con BSI transcurre mediante un mecanismo de radicales libres, es de suponer que el producto intermedio de la reacción es el radical libre pinocarvilo (IV'), que se reordena al radical libre mirtenilo (V'). Este resultado muestra la elevada tendencia de la doble ligadura exocíclica del β pineno (III) a transponerse a endocíclica para dar derivados del α-pineno (I).



PARTE EXPERIMENTAL

1. *β-pineno:* marca "J. T. Baker", con una pureza mayor del 99 % verificada por cromatografía gaseosa; Eb. 66-67° C/31 mm; n^{24}_{D} 1,4760; d^{24} 0,8669; $[\alpha]^{24}_{D}$ –21,57°.

2. *Bromación del β-pineno:* 0,5 moles de β-pineno, 1.750 ml de tetracloruro de carbono y 0,5 moles de BSI se calentaron en baño maría y a reflujo hasta completar la reacción. Una vez frío, se filtró la succinimida insoluble y se eliminó el solvente por destilación. El producto bruto, de color anaranjado-rojizo, se destiló al vacío, recogiéndose dos fracciones: 1º) Eb. 42-50° C/12 mm, 9 g, consiste de β-pineno inalterado; 2º) Eb. 72-77° C/4 mm; n^{20}_{D} 1,5251; d^{20} 1,2501; $[\alpha]^{20}_{D}$ –31,00°; R_M calculado: 51,41; R_M encontrado: 52,72; exaltación + 1,31; son 36 g.

Análisis de Bromo: calculado para $C_{10}H_{15}Br$: 37,2 %; encontrado: 37,5 %.

Espectro de r.m.n. (solvente $DCCl_3$): δ 0,81 (singulete, 3H, C-metilo *endo*), δ 1,28 (singulete, 3H, C-metilo *exo*), δ 2,23 (multiplete, 6H, 2 metilenos y 2 metinos), δ 3,83 (doblete, J 1 Hz, $-CH_2-Br$), δ 5,54 (banda ancha, 1H, $= \overset{|}{C}H$). Es un aceite ligeramente amarillento, lacrimógeno e irritante de la piel, que corresponde al bromuro de mirtenilo (V). Este

derivado bromado debe ser destilado a baja temperatura, pues se descompone con abundante desprendimiento de bromuro de hidrógeno si el baño de calentamiento alcanza los 130° C.

3. *Acetato de mirtenilo (VI)*: a 25 g de bromuro de mirtenilo (V) en 1.150 ml de alcohol, se añadieron 19,5 g de acetato de plata, y se calentó a reflujo con baño maría hirviente durante 2 horas, manteniendo una vigorosa agitación. Se dejó enfriar, se filtró el bromuro de plata, se eliminó el alcohol por destilación con ligera succión y finalmente se destiló al vacío, dando un aceite incoloro con las constantes físicas siguientes: Eb. 97-101° C/9,5 mm (14 g); n_D^{22} 1,4805; d^{22} 0,9941; $[\alpha]_D^{22}$ -21,42°. (Reportado (3): Eb. 105-7° C/9 mm; d^{20} 0,9865; n_D 1,4783).

4. *Saponificación del éster (VI) (4)*: a 10 g de hidróxido de potasio disueltos en 13 ml de agua se agregan 14 g del éster y luego alcohol hasta disolución; se calienta a reflujo durante 1 ½ hora, se destila por arrastre con vapor de agua, recogiéndose primero el destilado alcohólico y luego en otro recipiente el destilado acuoso, el cual se extrajo con éter. Eliminados los solventes, se destiló al vacío dando el mirtenol (VII): Eb. 82° C/6 mm; n_D 1,4870; d^{23} 0,9771; $[\alpha]_D^{23}$ –16,44°. (Reportado (5): Eb. 221-2° C/760 mm; d^{15} 0,985; n_D 1,4968; $[\alpha]_D$ –46°).

5. *Oxidación del mirtenol (VII) (6)*: 5 g del mirtenol obtenido se disolvieron en 18 ml de ácido acético. Aparte se preparó una solución de 2 g de anhídrido crómico en 18 ml de ácido acético, y se añadió sobre la solución anterior gota a gota y agitando. Una vez terminado el agregado del oxidante, se diluyó la mezcla con 150 ml de agua, y se extrajo con éter. Los extractos étereos se lavaron con una solución acuosa de carbonato de sodio; se evaporó el solvente y se preparó la semicarbazona de la manera habitual[7]. El producto así obtenido se recristalizó en alcohol dando PF 217-218° C; espectro U.V.: $\lambda_{\text{máx}}^{\text{EtOH}}$ 270 nm; ϵ 29.000. No se observó depresión del PF mixto con la semicarbazona de una muestra auténtica de (–) mirtenal obtenido por oxidación seleniosa del (–) α pineno[8].

Constantes físicas del (–) mirtenal restituido de su semicarbazona con anhidrido ftálico (9): Eb. 86° C/9 mm; n_D^{27} 1,5002; d^{23} 0,9920; $[\alpha]_D^{27}$ –12,36°; espectro U.V.: $\lambda_{\text{máx}}^{\text{EtOH}}$ 246,5 nm; ϵ 8.800. El espectro I.R. de este compuesto es idéntico al de una muestra auténtica de (–) mirtenal (VIII).

6. *Mirtanal (dihidromirtenal) (IX)*: 3,5 g de mirtenal (VIII) disueltos en 50 ml de ciclohexano y 1 g de carbón paladiado (Pd/C 5 %) se mantuvieron en agitación en atmósfera de hidrógeno en un dispositivo de hidrogenación hasta finalizar la absorción (volumen de hidrógeno absorbido: 515 ml; valor teórico: 523 ml). Se filtró para separar el catalizador, se eliminó el solvente con ligera succión y se destiló al vacío: Eb. 79-80° C/3 mm; n_D^{25} 1,4763; d^{20} 0,9702; $[\alpha]_D^{20}$ -32,50° (reportado (10): Eb. 75-6° C/2,5 mm; d^{15} 0,974; n_D^{20} 1,4802; $[\alpha]_D$ –37°).

Semicarbazona del mirtanal: PF 158° C; espectro U.V.: $\lambda_{\text{máx}}^{\text{EtOH}}$ 228 nm; ϵ 15.700 (reportado (11): PF 152-3° C).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la valiosa colaboración prestada por el Dr. Eduardo G. Gros por la determinación e interpretación de los espectros de r.m.n. y a la Dra. Blanca B. de Deferrari por los análisis de bromo, ambos del Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Buenos Aires.

Se agradece también al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por haber facilitado las investigaciones mediante el otorgamiento de un subsidio.

BIBLIOGRAFIA

1. K. Ziegler, A. Spath, E. Schaaf, W. Schumman y E. Winkelman, *Annalen, 551*, 80 (1942).
2. B. P. Dailey y J. N. Schoolery, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3877 (1955).
3. F. W. Semmler y K. Bartelt, *Ber., 40*, 1363 (1907).
4. G. Vavon, R. Dulou y N. Lozac'h, *Manipulations de Chimie Organique, 78*, (1946). Masson et Cie., Editeurs.
5. J. L. Simonsen, *The Terpenes*, II, 212 (1957); Cambridge at the University Press.
6. G. Vavon, R. Dulou y N. Lozac'h, *Manipulations de Chimie Organique, 79* (1946). Masson et Cie., Editeurs.
7. E. Guenther, *The Essential Oils*, II, 818 (1949); Van Nostrand Co.
8. J. A. Retamar, *Bull. Soc. Chim.*, 1227 (1966).
9. G. Fester, J. A. Retamar y A. I. Ricciardi, *Rev. Fac. Ing. Quím., Santa Fe, 28*, 20 (1959).
10. J. L. Simonsen, *The Terpenes*, II, 224 (1957); Cambridge at the University Press.
11. J. L. Simonsen, *The Terpenes*, II, 200 (1957); Cambridge at the University Press.

SEPARACION DE ENTEROBACTERIAS DE ALIMENTOS MEDIANTE ANTIBIOTICOS

IIª COMUNICACION

Por ADOLFO LEANDRO MONTES

RESUMEN

Los nuevos ensayos efectuados con otras enterobacterias y otros antibióticos (cefalotina, cefaloridina, capreomicina y tilosina) han conducido a una más amplia y completa marcha sistemática de separación de enterobacterias y otros microorganismos. Esta se inicia con el triple ensayo en medio Mac Conkey, solo, con 30 ppm de pantomicina y con mezcla de 30 ppm de pantomicina y 30 ppm de sulfadiazina, a 37° C por 24 horas, indicado en la primera comunicación.

ABSTRACT

New tests ran with other Enterobacteriaceae and other antibiotics (cephalotin, cephaloridin, capreomycin and tilosine) have led to a wider and nove complete systematic separation of Enterobacteriaceae. The procedure begins with the original triple test: *a*) with Mac Conkey broth as such; *b*) with the same plus the addition 30 ppm pantomicine; and *c*) with a mixture of 30 ppm pantomicine and 30 ppm sulfadiazine added to the broth (incubates for 24 hs at 37° C), as it was described in the first communication.

En una primera comunicación (1) se informó sobre una marcha para la separación de *Staphilococcus aureus* y las enterobacteriaceas que pueden contaminar los alimentos, mediante un medio de cultivo (el de Mac Conkey) adicionado de diferentes antibióticos (pantomicina, penicilina, cloranfenicol, tetraciclina, aureomicina y mezcla de pantomicina con sulfadiazina).

Posteriormente, al poder disponer de otros antibióticos y de otras cepas microbianas ubicables en el grupo de enterobacteriaceas, se decidió ampliar aquel estudio para lograr una marcha más completa.

Se ha comprobado también que siguen aplicándose antibióticos para resolver problemas de separación entre diversos microorganismos, como por ejemplo en: *a*) investigar *Shigella* eliminando *Escherichia coli* y *Aerobacter aerogenes* usando tetraciclina (2); *b*) en la investigación de *Vibrio parahaemolitico* en presencia de *Vibrio alginoltico* usando penicilina (3); *c*) para aislar *Clostridium botulinum* y *Cl. welchii* usando neomicina (4) y *d*) para aislar *Cl. welchii* empleando medio con polimixina y sulfadiazina (5).

Los antibióticos empleados en esta investigación son:

1. Cefalotina Semisintético; modificando cefalosporina C de *Cephalosporium acremonium.*
2. Cefaloridina Semisintético: modificando cefalosporina C de *Cephalosporium acremonium.*
3. Capreomicina, aislado de una cepa de *Streptomyces* (Herr.).
4. Tilosina (de *Streptomyces fradiae*).

Las nuevas cepas microbianas ensayadas fueron:

1. *Serratia marcescens.*
2. *Hafnia alvei* B 4.
3. *Klebsiella pneumoniae.*
4. *Klebsiella rhinoscleromatis* 1 E 7.
5. *Arizona* sp.
6. *Providencia* sp.

Las nuevas cepas fueron ensayadas frente a los antibióticos empleados en el primer estudio experimental realizado, con los siguientes resultados:

Cepa ensayada	Antibiótico empleado							
	Pantomicina 30 ppm		Mezcla Pantom. y Sulfadiazina *		Penicilina 30 ppm		Cloranfenicol 30 ppm	
	24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h	24 h	48 h
1. *Serratia marcescens* ..	+	++	+	++	+	++	+	+
2. *Klebsiella pneumoniae*	—	±	—	+	—	—	—	—
3. *Klebsiella rhinoscleromatis*	±	+	—	—	±	±	—	—
4. *Hafnia alvei*........	+	++	+	++	+	+	—	+
5. *Arizona* sp.........	++	+++	+	++	—	±	—	—
6. *Providencia* sp......	+	++	+	+	+	+	—	—

Notas: *a*) Todas desarrollan bien en medio Mac Conkey sin antibiótico; *) la mezcla contiene 30 ppm de cada antibiótico.

En medio Mac Conkey adicionado de tetraciclina y tilosina se obtuvo:

C e p a	Tetraciclina ppm 30		Tilosiua ppm 30	
	24 h	48 h	24 h	48 h
1. *Serratia marcescens*	+	++	++	+++
2. *Klebsiella pneumoniae*.....	—	—	—	—
3. *Klebsiella rhinoscleromatis*.	—	—	—	—
4. *Hafnia alvei*............	—	—	+	++
5. *Arizona sp*..............	—	—	+	++
6. *Providencia* sp...........	+	+	+	+

Frente a los antibióticos cefalotina, cefaloridina y capreomicina se obtuvieron estos resultados:

Cepas ensayadas	Antibiótico agregado							
	Cefalotina			Cefaloridina			Capreomicina	
	30 ppm		50	30 ppm		50	30 ppm	
	24 h	48 h	48 h	24 h	48 h	48 h	24 h	48 h
1. *Serratia marcescens*	+	++		+	++		+	++
2. *Klebsiella pneumoniae*	—	—		—	—		—	—
3. *Klebsislla rhinoscleromatis*	—	—		—	—		—	—
4. *Hafnia alvei*	+	+		+	+		+	+
5. *Arizona* sp.	—	—		—	—		+	+
6. *Providencia* sp.	+	+		+	+		+	++
7. *Salmonella typhimurium*	—	—		—	—		+	++
8. *Salmonella paratyphi A*	—	—	—	—	+	—	+	++
9. *Salmonella oranienburg*	—	+	±	—	+	—	+	++
10. *Salmonella newport*	—	—		—	—		+	++
11. *Salmonella thompson*	—	±	—	—	±	—	+	++
12. *Salmonella panama*	—	±	—	—	—	—	+	++
13. *Salmonella enteriditis*	—	—	—	—	±	—	+	++
14. *Shigella boydii*	—	—		—	—		+	+
15. *Shigella dysenteriae*	—	—		—	—		+	+
16. *Shigella flexneri*	—	—		—	—		—	—
17. *Proteus mirabilis*	—	+	±	±	±	—	++	++
18. *Proteus morganii*	++	++		++	++		++	+++

Todas las *Salmonella* son sensibles a la cefalotina y a la cefaloridina, no desarrollando en 24 horas con una concentración de 30 ppm de ambas. Algunas se recuperan a las 48 horas, pero sólo, no si hay 50 ppm de cefaloridina. La capreomicina no las inhibe. Las *Shigellae* son sensibles a 30 ppm de cefalotina y cefaloridina hasta 48 horas; no lo son a la capreomicina.

El *Proteus morganii* no es sensible a ninguno de los tres antibióticos; el *Proteus mirabilis* es sensible a la cefalotina en concentración de 30 ppm por 24 horas y a 50 ppm de cefaloridina por 48 horas.

La *Klebsiella pneumoniae* se mostró sensible a la cefalotina, la cefaloridina y la capreomicina al 30 ppm; otro tanto sucedió con la *Klebsiella rhinoscleromatis.*

La *Serratia marcescens* no se mostró sensible a ninguno de esos tres antibióticos, ni tampoco a la tilosina; otro tanto para la *Hafnia alvei.*

La *Arizona* sp. ensayada se mostró sensible a la cefalotina y a la cefaloridina en concentración de 30 ppm y la *Providencia* sp. insensible a los tres.

Con respecto a la tilosina, usada en concentración de 30 ppm, sólo se mostró efectiva frete al *Streptococcus foecalis,* al *Staphylococcus aureus,* a la *Shigella flexneri* y a las dos *Klebsiella* (la *K. rhinoscleromatis* se recupera y desarrolla a las 48 horas).

En base a los resultados obtenidos en la primera serie de experiencias (1) y los registrados con estos nuevos antibióticos y cepas se ha podido preparar una nueva marcha sistemática de separación de enterobacterias y otros microbios que desarrollan en medio Mac Conkey mediante antibióticos, más amplia y completa que la propuesta anteriormente. En la parte final de la misma, para identificar algunos microorganismos se recurre a pruebas bioquímicas siguiendo el esquema de Johnson, J. G.; Kunz, L. J.; Barron, W., y Ewing, W. H. (6).

DISCUSION

Los efectos de los distintos antibióticos sobre los microorganismos ensayados han sido netos en todos los casos, con excepción de las *Klebsiella* y la *Shigella flexneri* que acusaron poca vitalidad y desarrollo lento aún en el medio Mac Conkey sin aditivos (de la *K. pneumoniae* se ensayaron dos cepas diferentes con igual resultado). Quedó dudoso el resultado de la *K. pneumoniae* frente a la pantomicina.

Los tiempos de cada ensayo pueden ser menores, de acuerdo con el desarrollo más o menos rápido, en los casos positivos; en cambio en los que dan resultado negativo pueden demandar 48 horas para tener la certeza del resultado.

Marcha sistemática propuesta para separar enterobacterias mediante antibióticos (Montes)

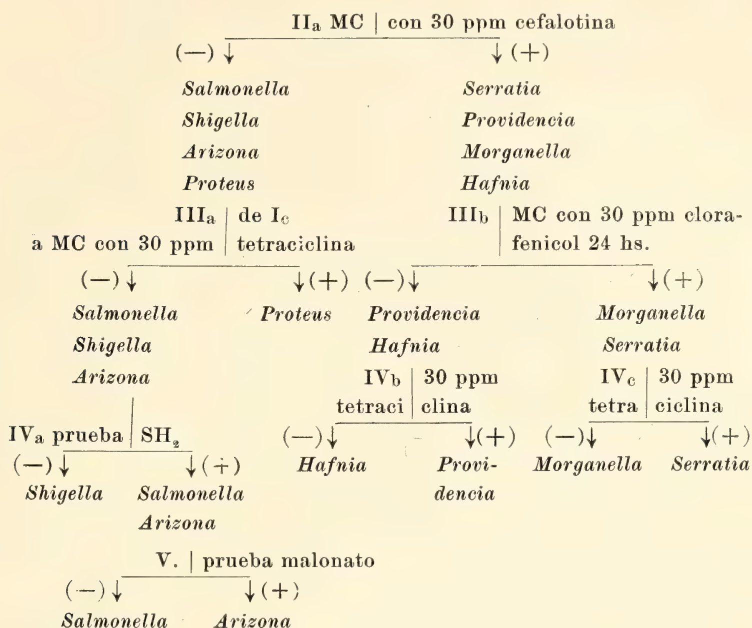
I. Triple ensayo simultáneo en tubos por 24 horas a 37° C

I_a Medio Mac Conkey con 30 ppm de pantomicina		I_b Medio Mac Conkey sin antibióticos		I_c Medio Mac Conkey con 30 ppm pantomicina y 30 ppm sulfadiazina	
(−) ↓	↓ (+)	(−) ↓	↓ (+)	(−) ↓	↓ (+)
Si I_b es (+) pueden ser : *Staphyloccus* *Strep. foecalis* Dudosas : *Klebsiellas*	*Salmonella* *Shigella* *Escherichia* *Aerobacter* *Arizona* *Providencia* *Hafnia* *Serratia* *Proteus* *Morganella* ——— Si es I_a (+) pero I_c (—) pueden ser : *Esch. coli* *Aerobacter aerogenes* algunas *Shigella*	No hay enterobacterias	Pueden ser : enterobacterias Colosímilis *Staph. aureus*	Si I_b es (+) pueden ser : *Esch. coli* *Aerobacter* *Streep. foecalis* *Staph. aureus* *Klebsiella* algunas *Shigella*	Pueden ser : *Salmonella* *Proteus* *Morganella* *Arizona* *Serratia* *Providencia* *Hafnia* algunas *Shigella*

II_c | lactosa prod. ácido

(—) ↓	↓ (+)
Shigella	*Esch. coli*

I_c (+) Puede haber: *Salmonella, Proteus, Morganella, Arizona, Providencia, Hafnia, Serratia*, algunas *Shigella*



CONCLUSIONES

Los ensayos efectuados con 23 cepas de microbios del grupo de las Enterobacterias y otras que también crecen en el medio de Mac Conkey y contaminan los alimentos, frente a diez antibióticos distintos y a sulfadiazina, han permitido elaborar una marcha sistemática para separarlos entre sí, usando como único medio de cultivo el mencionado, sólo o adicionado de 30 ppm de cada antibiótico e incubando a 37° C por 24 horas.

La marcha se inicia con un ensayo triple usando tubos de ensayos en los que se colocan: un ml de la muestra o de sus diluciones decimales y nueve ml del medio de Mac Conkey, solo; otro con 30 ppm de pantomicina; y otro con mezcla de 30 ppm de pantomicina y 30 ppm de sulfadiazina. Se incuban todos los tubos a 37° C por 24 horas y se observan los resultados; los positivos a veces pueden verificarse antes. Este primer ensayo indicará si hay *Enterobacteriae, Staphylococcus aureous* o *Aerobacter*, o no; si las hay podrá indicar si son del grupo *Staph. aureus, Strep. foecalis* o *Klebsiellae;* o bien del tipo *Escherichia* o *Aerobacter* y, si da positivo el tercer tubo, si son del grupo *Salmonella, Shigella, Proteus, Arizona, Morganella*, etc.

Cuando el tercer ensayo da positivo (mezcla de antibióticos) se puede seguir la marcha con el mismo medio adicionado de 30 ppm de cefalotina, por 24 horas a 37° C; si da negativo se puede tratar de *Salmonella, Shigella, Arizona* y *Proteus*, pudiendo entonces estar presente (si da positivo) *Serratia, Hafnia, Morganella, Providencia* y no las anteriores. La marcha se puede

seguir con otros antibióticos o aplicar pruebas bioquímicas para identificar los géneros presentes.

Este trabajo es otra contribución para resolver el problema muy importante de la separación e identificación de las Enterobacterias en alimentos.

BIBLIOGRAFIA

1. Montes, A. L.; Mazza, J. E.; Durieux de y Landolfi, M. R.: en *Anales Soc. Cient. Argentina*, vol. 188, p. 187 (1969).
2. Fishbein, M.; Mehlman, I. J. y Wentz, B.: en *J. of A.O.A.C.* vol. 54, p. 109 (1971).
3. Angelotti, R.: en *J. of A.O.A.C.* vol. 54, p. 339 (1971).
4. Spencer, R.: en *J. of Appl. Bact.* vol. 32, p. 170 (1969).
5. Angelotti, R. et al.: en *App. Microb.* vol. 10, p. 170 (1962).
6. Johnson, J. G.; Kunz, L. J., etc.: en *App. Microb.* vol. 14, p. 212 (1966).

BIBLIOGRAFIA

Sweet, Walter C. y Bergstrom, Stig M. (editores). *Symposium on Conodont Biostratigraphy.* Geological Society of America, Memoir 127, Boulder, Colorado, 1970-71, 499 p.

Los conodontos, descritos e ilustrados por primera vez en 1856, son microfósiles comunes en rocas marinas, cuya edad oscila desde el Cámbrico Medio hasta el Triásico Superior. Su estudio se ha intensificado a partir de 1926 y el resultado de ello es este simposio realizado el 15 y 16 de mayo de 1969 en la Universidad Estatal de Ohio bajo los auspicios de la Geological Society of America (North Central Section) y la Pander Society.

El volumen se compone de 15 trabajos que cubren la distribución en el tiempo de estos microfósiles, así como también analizan su dispersión geográfica, conocida más intensamente en América del Norte y Europa que en los otros continentes, como América del Sur, donde a pesar de saberse de su existencia prácticamente aún no han sido estudiados.

El análisis de los trabajos comentados aquí hace deducir que, durante un intervalo de 370 millones de años los conodontos han evolucionado en los ambientes marinos de una manera muy especial, convirtiéndose en excelentes fósiles guías, a lo que seguramente ha contribuido su aparente independencia de las facies. Es así como se han podido realizar con ellos zonaciones muy detalladas que muchas veces superan a las mejores establecidas mediante otros megafósiles.

La obra está muy bien ilustrada con cuadros de correlación, biocrones de especies y láminas. Muchas especies y géneros descritos en la misma son nuevos.

Este simposio será sin duda de imprescindible consulta para todos los especialistas en la materia y es de esperar que estimule el estudio de estos microfósiles en nuestro continente. Su adquisición se puede realizar a través de Feffer y Simons, Inc. 31 Union Square, New York, N. York 10.003 (15 dólares). — *H. Camacho.*

Bulman, O. M. B. "*Graptolithina with sections on Enteropneusta and Pterobrachia. Trataise on Invertebrate Paleontology. Part. V*". 2 edition (Revised and Enlarged). Geological Society of America and The University of Kansas. Boulder, Colorado and Lawrence, Kansas, 1970, 163 p., 109 figrs.

La primera edición de este volumen del Trataise on Invertebrate Paleontology, la obra moderna más importante relacionada con el conocimiento de los invertebrados fósiles, se publicó en el año 1955 pero el rápido progreso realizado desde entonces hizo necesaria esta actualización del tema por el mismo autor, el Dr. Bulman, máxima autoridad científica en el estudio de los *Graptolithina.*

En esta revisión los Graptolithina son considerados una clase Phylum *Hemichrordata (= Stomochorda)* incluyendo a las clases *Enteropneusta* (Reciente), *Pterobranchia* (Ordovícico Inferior-Reciente), *Planctosphaeroidea* (Reciente) y *Graptolithina* (Cámbrico Medio - Devónico Inferior).

Los *Hemichordata* son considerados invertebrados, pues si bien tienen caracteres embriológicos propios de los *Deuterostomia* y aberturas en la faringe (excepto *Rhabdopleura*), en cambio carecen de endostilo y notocorda, los que son típicos del Phylum *Chordata.* La inclusión en este filo de los *Graptolithina* obedece solo a razones de conveniencia taxonómica.

Los *Planctosphaeroidea* van der Horst, 1936, constituyen una clase no incluida en la edición anterior y basada en dos ejemplares de la Bahía de Vizcaya consideradas formas larvales de un tipo desconocido de hemicordado.

En la parte morfológica general se tratan los adelantos efectuados en el conocimiento de la estructura y composición del peridermo, y ahora se sabe que el de los graptoloideos

es de naturaleza proteica y carece de quitina. Este y otros caracteres los aproximan a los pterobranquiados.

El tratamiento de los orden *Tuboidea* y *Camaroidea* es ampliado, incluyéndose a los *Crustoidea,* Kozlowski, 1962; anteriormente considerados.

En la parte correspondiente a los *Graptoloidea* se agregan, entre otros datos, una tabla con la zonación estratigráfica, reconocida en Gran Bretaña y otros países europeos que incluye a los niveles del Devónico Inferior (Siegenense y Gedinnense) de acuerdo con la más reciente determinación del límite Silúrico-Devónico en ese continente.

Esta aceptación de la presencia de graptoloideos en el Devónico Inferior hace necesario modificar el biocrón asignado a la Clase *Graptolithinia* en págs. 7 y 17. — *H. Camacho.*

COXETER, H. S. M., *Fundamentos de Geometría,* Centro Regional de Ayuda Técnica, Agencia para el Desarrollo Internacional (A.I.D.), México - Buenos Aires, 1971, 518 páginas.

Se trata de la traducción castellana (hecha por el profesor Ricardo Vinos) del libro *Introduction to Geometry* (1961) de H. S. M. Coxeter, libro que ha tenido varias ediciones y traducciones a diversos idiomas, lo que prueba el éxito y el interés del mismo.

En realidad no es una "introducción" ni mucho menos unos "fundamentos" de la Geometría, sino una "selección" muy bien hecha de temas geométricos, expuestos con amenidad, rigor y claridad. Estos temas son los siguientes, que a su vez son los títulos de los capítulos del libro: Triángulos, Polígonos regulares, Isometría en el Plano, Cristalografía bidimensional, La Semejanza en el Plano Euclidiano, Círculos y Esferas, Isometría y Semejanza en el Espacio Euclidiano, Números complejos, Los cinco cuerpos Platónicos, La división áurea y la filotaxia, Geometría Ordenada, Geometría Afín, Geometría Proyectiva, Geometría Absoluta, Geometría Hiperbólica, Geometría Diferencial de las curvas, La Notación Tensorial, Geometría Diferencial de las superficies, Las Geodésicas, Topología de Superficies, Geometría de cuatro dimensiones.

Muchos datos bibliográficos, algunos posteriores a la primera edición inglesa, aumentan el interés de la obra. Dada la variedad de temas tratados, se comprende que los hay para todos los gustos. Es decir, cualquier estudiante y cualquier profesor, encontrará siempre datos y puntos de vista interesantes para completar sus conocimientos o sus cursos. — *L. A. Santaló.*

WEAVER, CHARLES E. y BECK, KEVIN C. Apéndice de CHARLES O. POLLARD, Jr. "*Clay water diagenesis during burial: how mud becomes gneiss*". Boulder, Colorado, Geological Society of America. Special Paper 134, 1971. 96 p. Ilustraciones, Bibliografía.

Esta publicación reviste interés para las especialistas en arcillas y para los petrólogos en general. Los autores estudiaron los cambios que se operan en profundidad en lutitas ricas en montmorillonita. El material utilizado fue extraído de perforaciones profundas en Loussiana (EE.UU.). Los autores determinaron que la *montmorillonita* se altera a *illita-clorita - montmorillonita interestratificada,* aumentando la regularidad del espaciado con el incremento de la profundidad y la temperatura. La caolinita primitiva se destruye, y el aluminio libre se deposita entre las capas expandidas de la montmorillonita, produciendo *clorita dioctaédrica e illita-clorita dioctaédrica-montmorillonita interestratificada.*

Durante el metamorfismo regional, la secuencia de transformación es la siguiente: *caolinita e illita-montmorillonita interestratificada-illita-clorita dioctaédrica interestratificada-moscovita* más *clorita.*

La publicación se compone de varios capítulos; entre otros Introducción, Mineralogía de arcillas, Iones intersticiales, Cationes intercambiables, Composición química, Compactación y Conclusiones.

El Apéndice a cargo de Charles O. Pollard Jr., se refiere al *Mecanismo del semidesplazamiento en la alteración diagenética de capas de montmorillonita a illita.* En el mismo propone la transformación de montmorillonita a illita por desplazamientos de las capas tetraédricas y cambios en las capas octaédricas mediante un complejo mecanismo, que será de gran interés para los especialistas. — ELDA CRISTINA DI PAOLA, Departamento de Ciencias Geológicas. F.C.E. y N. - U.B.A.

COMPLEJOS DE TORIO CON FORMIATO EN SOLUCION ACUOSA

Por P. H. TEDESCO y MARIA C. AÑON

RESUMEN

Se estudia la reacción de asociación del torio con el anión formiato en medio perclórico y fuerza iónica 1,0 a pH suficientemente bajo para evitar la hidrólisis del ión metálico.

En las condiciones experimentales se forma un solo complejo cuya estabilidad se mide por dos métodos —espectrofotométrico y potenciométrico— con muy buena concordancia.

ABSTRACT

The association between thorium and formate ion in perchloric medium and ionic strength 1.0 has been studied at pH low enough to avoid hydrolisis of the metallic ion.

At the experimental conditions only one complex is formed whose stability has been measured by two independent methods —spectrophotome tric and potentiometric— with very good agreement.

INTRODUCCION

No hemos encontrado en la bibliografía ningún trabajo acerca de la formoción de complejos entre torio y formiato en solución acuosa. Por eso, y como parte de nuestros estudios sobre las reacciones de complejación de elementos de transición con distintos ligandos orgánicos ([1-4]) decidimos estudiar este sistema por los métodos espectrofotométrico y potenciométrico, completamente independientes, aunque utilizando en ambos el mismo principio de las reacciones competitivas.

METODO ESPECTROFOTOMETRICO

Parte teórica. — Fue utilizado el método espectrofotométrico de las soluciones correspondientes.

Se dice que dos soluciones son "correspondientes" si contienen diferentes concentraciones de ión central y de ligando pero la misma concentración de ligando libre y, si el sistema es completamente mononuclear, el mismo número ligando ([5]). La prueba de la correspondencia de dos soluciones puede establecerse a través de la igualdad de cualquier propiedad que sea función de

la concentración de ligando libre solamente, por ejemplo la absortividad molar aparente a cualquier longitud de onda. En este caso, dos soluciones con concentraciones de ión metálico B y B′ y concentraciones totales de ligando A y A′ con la misma concentración de ligando libre a muestran la misma absortividad molar aparente y se cumple la siguiente relación:

$$\bar{n} = \frac{A - a}{B} = \frac{A' - a}{B'} \quad (1)$$

donde $\bar{n}$ es el número ligando.

De (1) pueden obtenerse los valores de $\bar{n}$ y de a:

$$\bar{n} = \frac{A - A'}{B - B'} \quad (2)$$

$$a = \frac{BA' - B'A}{B - B'} \quad (3)$$

Luego, si se miden las absortividades molares aparentes de dos series de soluciones con concentraciones de ión central B y B′, a concentraciones crecientes de ligando, es posible obtener $\bar{n}_B\ (a)$ y $\varepsilon'_B\ (a)$ (ε' = absortividad molar aparente) y calcular las constantes de estabilidad del sistema B — A sin conocimiento previo de los coeficientes de extinción del sistema.

Si, como en el caso del sistema torio-formatio, el medio no es coloreado, se puede aplicar el método de las soluciones correspondiente usando una reacción competitiva en la cual el sistema ión coloreado-ligando actúa como indicador. En este caso B es el ión indicador y los gráficos $n\ (a)$ se obtienen como antes. Cuando el ión que se estudia M se agrega al sistema B — A, parte del ligando se combina con M y en consecuencia a disminuye y ε'_B cambia. Si se mide ε'_B es posible calcular a con el gráfico $\varepsilon'_B\ (a)$ y $\bar{n}_M$ puede calcularse con la ecuación:

$$\bar{n}_M = \frac{\text{A combinado con M}}{[M]} = \frac{A - a - \bar{n}_B\, B}{[M]} \quad (4)$$

Una vez conocido $\bar{n}_M\ (a)$, el cálculo de las constantes de estabilidad del sistema M-A es sólo un problema matemático ([5]).

Debe subrayarse que para el cálculo propuesto *no es necesario*, contrariamente a lo indicado en la bibliografía ([5, 6]), conocer las constantes de estabilidad del sistema B — A, aunque pueden calcularse a partir de los datos $\bar{n}_B\ (a)$.

En este caso el sistema torio-formiato, que no absorbe luz visible, ha sido estudiado utilizando Cu^{+2} como ión indicador y midiendo la absorbancia de soluciones de Cu^{+2} con concentraciones crecientes de formiato en ausencia y en presencia de Th^{+4} a 730 $m\mu$, longitud de onda correspondiente a la máxima absorción del sistema cobre-formiato.

PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon dos series de soluciones con $[Cu^{+2}] = 1{,}5 \times 10^{-3}$ y 3×10^{-3} M a pH 2,0 y fuerza iónica 1,0 en medio perclórico con concentraciones crecientes de ácido fórmico, utilizando reactivos analíticos de la máxima pureza en todos los casos. Se midió la absorbancia de estas soluciones a 730 $m\mu$ con un espectrofotómetro Beckman DBG, usando celdas de cuarzo de 1 cm de longitud termostatizadas a 25 ± 0,2° C. Luego se prepararon varias soluciones con $[Cu^{+2}] = 1{,}5 \times 10^{-3}$ M exactamente como antes pero conteniendo $[Th^{+4}] = 4{,}2 \times 10^{-3}$ M y se midieron las absorbancias de estas soluciones a la misma longitud de onda.

RESULTADOS Y DISCUSION

Con los valores de las absorbancias de las dos series de soluciones de Cu^{+2} se construyó el gráfico 1 en el cual se representa ε' como función de la concentración total de formiato (no combinado con el hidrógeno). A partir de puntos de estas curvas se calcularon pares de valores $\bar{n}_{Cu}$ y a con las ecuaciones (2) y (3) y con estos valores se obtuvieron las funciones $\bar{n}_{Cu}$ (a) y ε'_{Cu} (a) como se indica en el gráfico 2. En estos cálculos se utilizó como pK del ácido fórmico el valor 3,10 (7) obtenido en las mismas condiciones experimentales de fuerza y medio iónicos.

Las absorbancias obtenidas con las soluciones conteniendo torio fueron usadas para construir la tabla 1 donde se indican las absortividades molares aparentes del cobre ε'_{Cu} y los correspondientes valores de a y $\bar{n}_{Th}$ que fueron calculados usando el gráfico 1 y la ecuación (4).

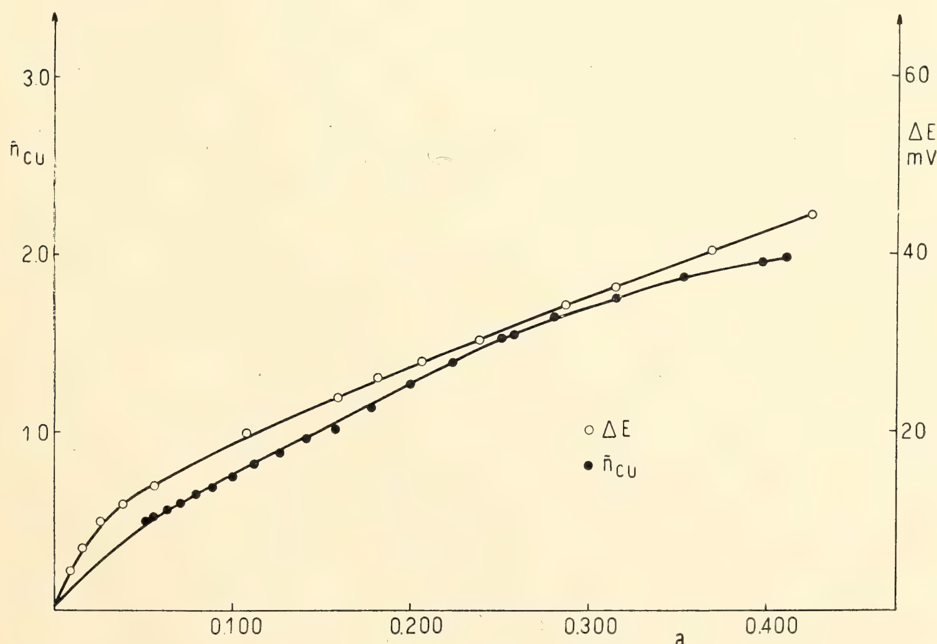


Gráfico 1

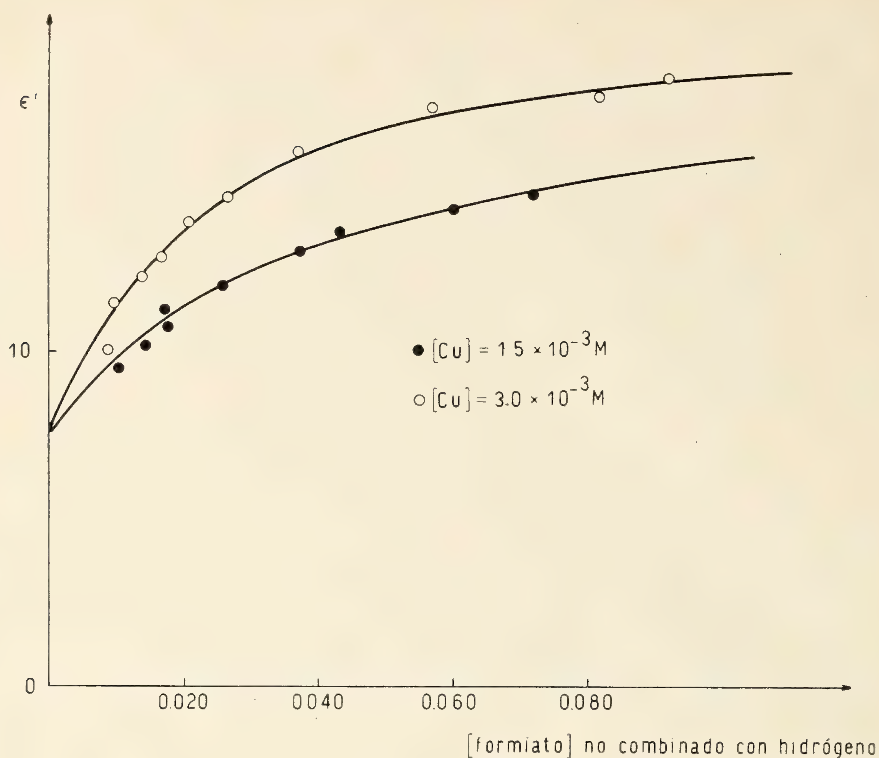


Gráfico 2

TABLA 1

$a \times 10^3$	ΔE mV	$\bar{n}_{Th} \times 10^3$	$F = \bar{n}_{Th}/(1 - \bar{n}_{Th})\, a$
1,05	71	2,1	2,62
1,32	78	3,0	2,85
1,75	92	5,0	3,01
2,10	97	6,0	2,80
2,42	102	6,7	2,64
2,70	107	7,5	2,79

TABLA 2

$a \times 10^3$	ε'	$\bar{n}_{Th} \times 10^3$	$F = \bar{n}_{Th}/(1 - \bar{n}_{Th})\, a$
2,8	2,2	7	2,8
4,8	3,0	16	3,4
8,3	4,3	29	3,6
10,0	5,4	42	4,4
12,1	6,0	48	4,1
13,8	6,3	52	4,3
16,5	6,9	67	4,3

Con los datos $\bar{n}_{Th}$ (a) se pueden calcular las constantes de estabilidad del sistema torio-formiato utilizando la función de Rossotti (5).

$$F = \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})\, a} = \beta_1 + \beta_2 \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} a + \sum \frac{n - \bar{n}}{1 - \bar{n}} \beta_n \, a^{n-1} \qquad (5)$$

donde

$n = 1, 2 \ldots N$, $\beta_n = \frac{[B\, A_n]}{[B]\,[A]^n}$ y $\bar{n}$ y a tienen el significado explicado antes, la cual se puede resolver por métodos gráficos y numéricos. Como puede observarse en la tabla 1, F es un valor constante e igual a 2.8 ± 0.2, lo cual demuestra que en las condiciones experimentales utilizadas se forma un solo complejo cuya constante de estabilidad tiene ese valor. Esta constante es la estequiométrica y no la termodinámica; la constancia de su valor es válida sólo a fuerza iónica constante en el medio utilizado; de ahí entonces que no puede aumentarse mucho más la concentración de formiato para lograr la formación de complejos superiores, pues se cambiaría la naturaleza del medio.

METODO POTENCIOMETRICO

Parte teórica. — La fuerza electromotriz de la celda de concentración Cu/Cu^{+2} (formiato) Cu^{+2}/Cu, en la cual hay la misma concentración total de cobre en ambas hemiceldas, depende de la concentración de formiato en la hemicelda de la derecha. Si esta concentración varía, la cantidad de cobre asociado al formiato también cambia y, por ende, la fuerza electromotriz. Con un sencillo cálculo que luego se explicará es posible obtener la fuerza electromotriz ΔE en función de la concentración de ligando (formiato) *libre* a y también $\bar{n}_{Cu}(a)$. Luego, si se agrega el catión en estudio, en este caso Th^{+4}, a la hemicelda derecha, hay una interacción parcial de éste con el ligando, lo que produce un cambio de ΔE. Como ΔE es función unívoca de a, se puede calcular la concentración de ligando libre en cada caso y también $\bar{n}_{Th}$. Este es el fundamento del método potenciométrico competitivo donde, como queda dicho, se ha utilizado como indicador el electrodo reversible Cu/Cu^{+2}.

PARTE EXPERIMENTAL

Se usó una celda en H con un puente constituido por una solución de agar al 3 % en $NaClO_4$ 1 M. En un brazo de la celda se colocó una solución de $[Cu^{+2}] = 10^{-3}$ M en medio perclórico a pH 2,0 y fuerza iónica 1,0. gn el otro brazo se colocaron sucesivamente soluciones con la misma concentración de Cu^{+2}, igual pH y fuerza iónica en medio perclórico pero con cantidades crecientes de ácido fórmico desde 0 hasta 1,0 M. Alambres de cobre electrolítico se usaron como electrodos; las celdas fueron termostatizadas a $25 \pm 0{,}1$°C y mantenidas en atmósfera de nitró geno. Las fuerzas electromotrices fueron medidas con un potenciómetro portátil de precisión Leeds & Northrup al 0,1 mV. Las determinaciones por duplicado coincidieron dentro de 0,8 mV.

Se preparó luego una serie de soluciones con la misma composición que las soluciones de cobre-formiato pero con $[Th^{+4}] = 2 \times 10^{-2}$ M y se midió la FEM de las celdas constituidas por estas soluciones y la misma solución cobre-perclórico de referencia

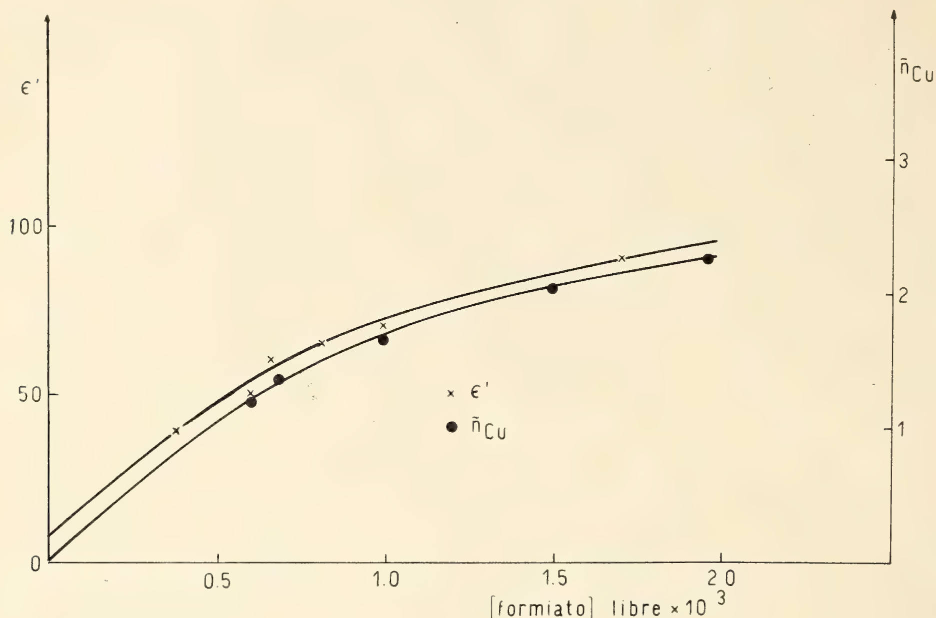


Gráfico 3

RESULTADOS Y DISCUSION

Con la ecuación

$$\bar{n}_{Cu} = \frac{\Delta E}{\log a} \frac{n F}{R T} \qquad (4) \text{ (ref. 6)}$$

donde ΔE es la FEM de la celda y a es la concentración de ligando (formiato) libre en la solución de la hemicelda derecha, es posible obtener un valor preliminar de $\bar{n}_{Cu}$, usando A (concentración total de ligando no combinado con el hidrógeno) en lugar de a. Luego reemplazando $\bar{n}_{Cu}$ en $a = A - \bar{n}_{Cu}\,[Cu^{+2}]$ se obtiene un primer valor de a. A través de un procedimiento iterativo se refinan sucesivamente $\bar{n}_{Cu}$ y a hasta obtener convergencia. En el gráfico 3 se indican las funciones ΔE (A) y $\bar{n}_{Cu}$ (A) para el sistema cobre- formiato. Una vez que se han medido las FEM para el sistema cobre-torio-formiato, es posible calcular con ese gráfico y la ecuación (4) los valores correspondientes de a (ver valores de ΔE para el sistema cobre-torio-formiato en la tabla 2). Conocido a es posible calcular $\bar{n}_{Th}$ (número ligando del sistema-torio-formiato) con la ecuación

$$\bar{n}_{Th} = \frac{A - a - \bar{n}_{Cu}\,[Cu^{+2}] \text{ total}}{[Th^{+4}] \text{ total}}$$

La función $F = n/(1 - n)$ a también en este caso es una constante de valor 3,6 ± 0,8, como se observa en la tabla 2, lo que puede considerarse concordancia excelente con el valor obtenido por el método espectrofotométrico. De acuerdo a ello se confirma que, en las condiciones experimentales, sólo se forma en cantidad apreciable el primer complejo del sistema torio-formiato.

BIBLIOGRAFIA

1. P. H. Tedesco y J. A. González Quintana, J. of Inorg. and Nucl. Chem., 32, 268 (1970).
2. P. H. Tedesco y V. B. de Rumi, Ibíd., 33, 969 (1971).
3. P. H. Tedesco, V. B. de Rumi y J. A. González Quintana, ibíd., 33, 3839 (1971).
4. P. H. Tedesco y M. C. Añón, ibíd. (en prensa).
5. F. J. C. Rossotti y H. Rossotti, The Determination of Stability Constants, pág. 42, Mc. Graw Hill, New York (1961).
6. L. Ericksson, Acta Chem. Scand., 7, 1146 (1951).
7' A. E. Martell y L. G. Sillén, Stability Constants, The Chemical Society, London (1964).

Cátedra de Introducción a la Química
Departamento de Fisicoquímica
Facultad de Ciencias Exactas, La Plata.

FORMIATOS DE COBRE Y DE NIQUEL EN SOLUCION ACUOSA

Por PASCUAL H. TEDESCO y JOSE A. GONZALEZ QUINTANA

RESUMEN

En este trabajo se estudia la formación de complejos entre el anión formiato y los cationes cobre y níquel a 25° C y fuerza iónica 1,0 en medio perclórico. En las condiciones experimentales utilizadas se detectan tres complejos en ambos sistemas, cuyas constantes de estabilidad se determinan por procedimientos polarográficos y potenciométricos y se calculan por métodos gráficos y numéricos.

SUMMARY

Complexes formation between formate ion and the cations copper and nickel at 25° C and ionic strength 1.0 in perchloric medium is studied in this paper. At the experimental conditions three complexes are detected, whose stability constants are measured by polarographic and potentiometric methods and calculated by graphical and numerical procedures.

No hay muchas referencias en la bibliografía acerca de la estabilidad de los complejos de cobre con formiato (1) y en ningún caso a fuerza iónica 1,0. Con respecto al sistema níquel-formiato no hemos encontrado ninguna referencia. Por ello decidimos el estudio de ambos sistemas utilizando técnicas polarográficas y potenciométricas y cálculos gráficos y numéricos.

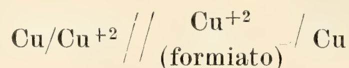
SISTEMA COBRE-FORMIATO

Parte experimental

Método polarográfico. — Dado que el Cu^{+2} se reduce reversiblemente en el electrodo gotero de mercurio, hemos utilizado el método polarográfico directo. Para ello se prepararon quince soluciones con $[Cu^{+2}] = 10^{-3}$ M, pH 5,0 y concentraciones de ácido fórmico desde 0 hasta 0,7 M en medio perclórico a fuerza iónica constante 1,0. Los potenciales de media onda se midieron con un polarógrafo manual Sargent modelo III y se controlaron al 0,1 *m*V con un potenciómetro de precisión Leeds & Northrup. Se usó una celda en H con un puente constituido por una solución al 3 % de agar en perclorato de sodio 1 M. En el electrodo de referencia se usó NaCl en lugar de KCl para evitar problemas de precipitación debido a la presencia de perclorato. La caída

de potencial a través de la celda se midió con un puente de conductividad, comprobándose que era insignificante. El potencial de contacto (desconocido) se supuso constante en todas las experiencias. La temperaatura se mantuvo constante con un termostato Lauda a 25 ± 0,1° C.

Método potenciométrico. — En este método se usó la celda



$$Cu/Cu^{+2} // \underset{\text{(formiato)}}{Cu^{+2}} / Cu$$

El procedimiento ya ha sido explicado en un trabajo anterior (2).

RESULTADOS Y DISCUSION

Para ambos métodos el número ligando de la solución $\bar{n}$ fue calculado con la ecuación $\bar{n} = \Delta E/\log. a \,.\, 1/0.02858$ donde ΔE es la diferencia de potencial (o la diferencia en el potencial de media onda) entre la solución con formiato a concentración *a* (formiato libre) y la solución sin formiato.

TABLA 1

Sistema cobre - formiato

A (Concentración total de formiato no combinada con H)	ΔE (EMF) mV	$\Delta E_{1/2}$ mV
0	0	28,4
0,019	18,9	
0,038	1104	
0,045	13,0	
0,065	16,0	
0,079		12,6
0,088		11,6
0,098		10,1
0,122	20,2	
0,147		5,3
0,171	22,5	
0,197		1,3
0,231	26,5	
0,235	27,7	
0,267	29,0	
0,284	32,3	
0,295		— 6,2
0,314	37,6	
0,345	37,7	—10,1
0,361	39,7	
0,414	40,1	
0,492		—18,8
0,541		—21,5
0,591		—23,5
0,640		—25,8
0,689		—27,4

En la tabla 1 se indican las diferencias de potencial ΔE y los potenciales de media onda ΔE obtenidos para distintas concentraciones de formiato.

Por el procedimiento iterativo mencionado en [2] se calculó $\bar{n}$ y a. En la figura 1 se indican las curvas de formación $\bar{n}$ (log a) obtenidas por los dos métodos. Como puede observarse hay una estrecha similitud entre ambas curvas, lo que sugiere la obtención de constantes de estabilidad similares.

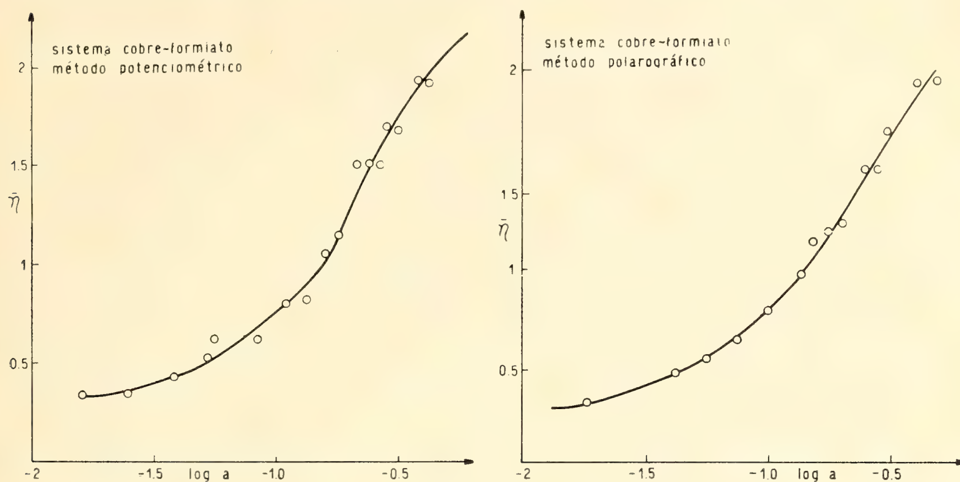


Figura 1

Como el máximo valor de $\bar{n}$ es ligeramente mayor que 2, debe suponerse que se forman tres complejos. Esto se confirmó por el análisis gráfico de los datos. En efecto, aplicando las ecuaciones

$$F_1 = \frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})\,a} = \beta_1 + \beta_2 \frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}\,a + \sum_{3}^{N} \beta_n \frac{n-\bar{n}}{1-\bar{n}}\,a^{n-1}$$

$$F_t = \sum_{0}^{t-1} \frac{\bar{n}-n}{t-\bar{n}}\,\beta_n\, a^{n-1} = \beta_t + \beta_{t+1} \frac{t+1-\bar{n}}{t-\bar{n}}\,a + \sum_{t+2}^{N} \frac{n-\bar{n}}{t-\bar{n}}\,\beta_n\, a^{n-1}$$

donde $n = 1,2 \ldots N$, $\beta_n = \frac{[B\,A_n]}{[B]\,[A]^n}$ y $\bar{n}$ y a tienen el significado que se indicó antes, fue posible obtener β_1, β_2 y β_3. En la figura 2 se representan las funciones F_1 y F_2 usando los datos del método potenciométrico. Como se ve, para valores bajos de a, F_1 y F_2 son líneas rectas cuya extrapolación permite obtener β_1 y β_2 respectivamente. Como F_3 es constante $= \beta_3$ (tabla 2) debe deducirse que se forman sólo tres complejos.

Este procedimiento gráfico se aplicó también a los datos del método polarográfico. Para ahorrar espacio se omiten las figuras, pero los resultados están en buena concordancia con los del método potenciométrico.

El cálculo numérico se hizo mediante un tratamiento de cuadrados mínimos de los datos de ambos métodos utilizando una computadora IBM 360/50. La dificultosa tarea de asignar peso a los datos experimentales se evitó calculando un par de constantes por vez en el rango de concentraciones donde predominan los respectivos complejos y luego refinando sucesivamente.

TABLA 2

Sistema cobre-formiato. Método potenciométrico

a M	F_3	a M	F_3
0,251	99	0,354	101
0,283	102	0,398	97
0,316	103	0,412	97

TABLA 3

Constantes de estabilidad del sistema cobre-formiato

		β_1	β_2	β_3
Polarografía	Método gráfica	14,0±1,0	31,0±1,0	70±8
	Método numérico	15,0±0,5	34,0±1,7	70±2
Potenciometría	Método gráfico	13,0±1,0	30,0±2,0	100±3
	Método numérico	11,0±0,7	28,8±3,0	88±1

Los datos que se resumen en la tabla 3, sugieren que para este tipo de sistemas —mononucleares y con no más de tres complejos— el cálculo numérico no mejora apreciablemente la exactitud del procedimiento gráfico. Su principal ventaja es el ahorro de tiempo. Por otra parte, si un sistema puede estudiarse por dos o más métodos que merecen igual confianza, parece tener más sentido físico la máxima desviación en el valor de las constantes de estabilidad obtenidas por los distintos métodos en comparación con el promedio de los distintos métodos tomado como el mejor valor, que la desviación standard obtenida por el más sofisticado tratamiento de cuadrados mínimos aplicado a un sólo método. Esto se observa claramente cuando se comparan constantes de estabilidad, obtenidas por diferentes autores con distintos métodos: las diferencias en los valores informados son generalmente mucho mayores que el error atribuido a su método por cada autor; ver cientos de ejemplos en ([1]).

SISTEMA NIQUEL FORMIATO

Parte experimental

Método polarográfico. — Se utilizó el método polarográfico indirecto del ión-indicador. El fundamento de este método competitivo ha sido explicado con anterioridad ([3]).

Se prepararon quince soluciones con $[Cu^{+2}] = {}^{-3}$ M, $[Ni^{+2}] = 10^{-1}$ pH 5,0 y fuerza iónica 1,0 con diferentes concentraciones de ácido fórmico desde 0 hasta 0,7 M en medio perclórico. Los potenciales de media onda se midieron a 52 ± 0,1° C exactamente como se indicó antes.

Método de pH. — En este método se midió la asociación del níquel con el formiato utilizando la reacción competitiva entre el ión hidrógeno y el formiato, que se siguió a través de la determinación potenciométrica de pH.

Se prepararon veinte soluciones con $[Ni^{+2}] = 10^{-1}$ M, fuerza iónica 1,0 y concentración de formiato de sodio desde 4×10^{-2} hasta $2{,}7 \times 10^{-1}$ M en medio perclórico y el pH se midió a $25 \pm 0{,}1°$ C con un peachímetro Beckman modelo Research al 0,001 pH.

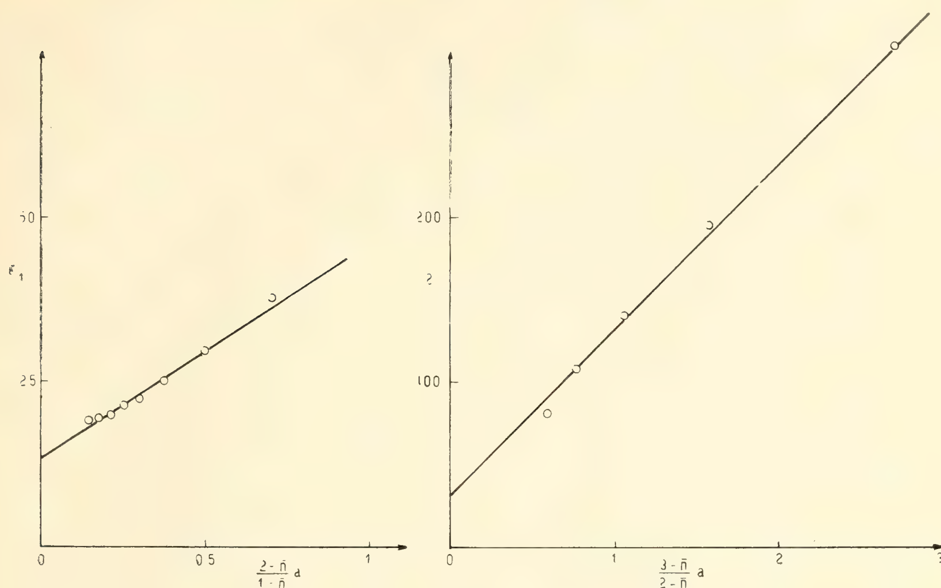


Figura 2

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 4 se indican los potenciales de media onda del Cu en las soluciones de Cu-Ni-formiato a diferentes concentraciones del ligando. Como F (a) se conoce del sistema Cu-formiato, se puede obtener el valor correspondiente de a y calcular el número ligando del sistema Ni-formiato con la expresión

$$\bar{n}_{Ni} = \frac{A - a - \bar{n}_{Cu} \cdot 0{,}005}{[Ni^{+2}]_{total}}$$

donde A es la concentración total de ligando no combinado con el hidrógeno, calculado usando la constante de disociación del ácido fórmico, medida en las mismas condiciones experimentales (ref. 1, pág. 357).

Los resultados obtenidos en la determinación potenciométrica del pH se indican en la tabla 5. Con estos resultados se pueden calcular los números ligando del sistema hidrógeno-formiato con la ecuación

$$\bar{n}_H = \frac{\beta^H \cdot h}{1 + \beta^H h}$$

TABLA 4

Sistema níquel-formiato. Método polarográfico

A M	$E_{\frac{1}{2}}$ mV	A M	$E_{\frac{1}{2}}$ mV
0	28,4	0,295	— 3,4
0,068	15,6	0,345	— 7,5
0,079	16,5	0,492	—19,4
0,088	14.0	0,542	—21,9
0,098	12,5	0,591	—23,6
0,148	7,1	0,640	—25,4
0,197	3,6	0,689	—27,0

TABLA 5

Sistema níquel-formiato. Método de pH

A M	pH	A M	pH
0,026	3,061	0,156	3,868
0,035	3,184	0,166	3,885
0,054	3,361	0,184	3,936
0,072	3,501	0,194	3,953
0,090	3,604	0,202	3,981
0,099	3,648	0,212	3,989
0.109	3,693	0,221	4,021
0,119	3,730	0,231	4,041
0,138	3,808	0,242	4,082
0,147	3,830		

donde h = concentración de ión hidrógeno y β = constante de estabilidad del sistema hidrógeno-formiato.

El número ligando del sistema níquel-formiato se obtiene así:

$$\bar{n}_{Ni} = \frac{A - \dfrac{H - h}{\bar{n}_H}}{[Ni^{+2}]_{total}}$$

donde H = concentración total de hidrógeno (libre y combinado con el ligando). La concentración de ligando libre se calcula con la expresión:

$$a = A - (H - h) - \bar{n}_{Ni}\,[Ni^{+2}]$$

En la figura 3 se indica la curva de formación. Esta curva se construyó usando los datos de ambos métodos pues debido a restricciones experimentales no fue posible obtener buenos valores de $\bar{n}_{Ni}$ a valores bajos de a en el mé-

todo polarográfico y a valores altos en el método de pH. Como puede apreciarse, los datos de ambos métodos combinan en una curva continua.

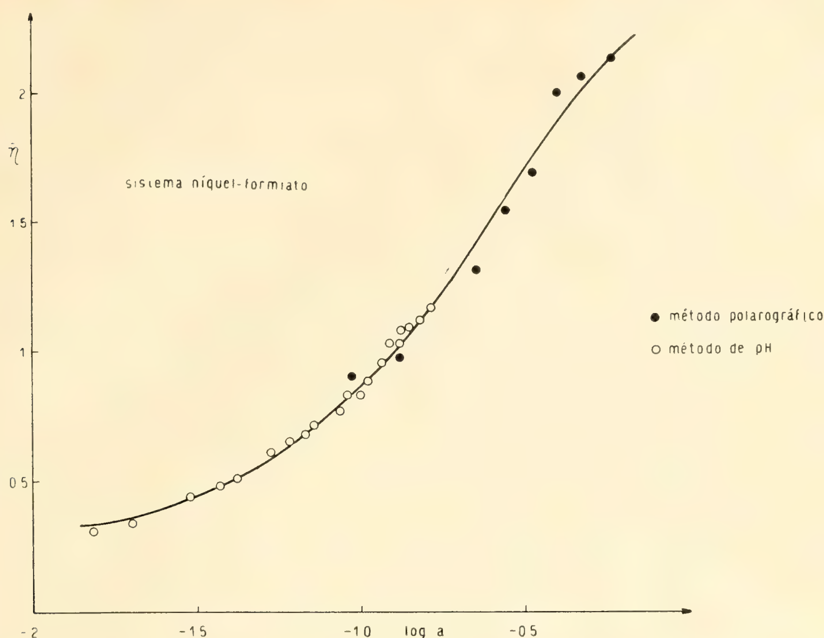


Figura 3

El valor máximo de $\bar{n}_{Ni}$ y el análisis gráfico de los datos sugieren la presencia de tres complejos en solución cuyas constantes de estabilidad, obteniras por un trotamiento de cuadrados mínimos, son:

$$\beta_1 = 18,0 \pm 0,7$$

$$\beta_2 = 32,6 \pm 0,6$$

$$\beta_3 = 89,6 \pm 3,0$$

AGRADECIMIENTO

Agradecemos al Dr. Jacobo Gordon y a la señorita Silvia Alperin del C. E. S. P. I. su colaborarión en los cálculos con la computadora.

BIBLIOGRAFIA

1. A. E. Martell y L. G. Sillén, Stability Constants. Yhe Chemical Society. London (1964).
2. P. H. Tedesco y M. C. Añón, Anales de la CIC (en prensa).
3. P. H. Tedesco y V. B. deRumi, J. of Inorg. and Nucl. Chem., 33, 969 (1971).

Cátedra de Introducción a la Química
Departamento de Fisicoquímica
Facultad de Ciencias Exactas
La Plata

INDICE GENERAL DEL TOMO CXCVI

SERIE I. CIENCIAS

SERIE II. CIENCIAS APLICADAS

ESTE TOMO
SE TERMINÓ DE IMPRIMIR EL 28 DE DICIEMBRE DE 1973
EN LA IMPRENTA CONI, S. A. C. I. F. I., PERÚ 684
BUENOS AIRES, REPÚBLICA ARGENTINA

NORMAS PARA LOS AUTORES

1. ANALES publica unicamente trabajos originales e inéditos ; solamente por excepción podrá incluir trabajos cuya noticia se haya dado por otra publicación.
2. La publicación en ANALES es gratuita. Las separatas que soliciten los autores (o las entidades a que estén vinculados) son con cargo a los mismos. El requerimiento deberá hacerse por escrito y antes de iniciar la impresión.
3. Los autores son personalmente responsables de la tesis y del contenido de sus trabajos y deberán realizar las correcciones de las pruebas de imprenta de dichos trabajos.
4. La Sociedad Cientifica Argentina se reserva el derecho de rechazar cualquier trabajo que sea sometido para publicación en ANALES, si así lo considerara conveniente.
5. Los trabajos deberán ser presentados escritos a máquina, a doble espacio, en papel tamaño oficio o carta, utilizando una sola de las caras del papel y redactados en castellano. Las fórmulas podrán ir manuscritas y deberán ser suficientemente claras para la labor de la imprenta. Los gráficos se dibujarán en tinta china, o por otro medio, de manera tal de permitir la fácil y buena preparación de los clisés ; esto último es aplicable a todo tipo de ilustración. La cantidad será la mínima compatible con las necesidades de la buena comprensión del trabajo.
6. Los trabajos, luego de su título, llevarán un resumen en castellano y otro en idioma extranjero, éste último de no más de 150 palabras. Dichos resúmenes deberán señalar el problema planteado, la indicación de los procedimientos y procesos y las conclusiones a que se arribe, y hacer referencia sobre la precisión de los resultados, todo ello de manera sintética.
7. Los escritos originales, destinados a la Dirección de ANALES, serán remitidos a la Administración de la Sociedad, Avenida Santa Fe 1145, Capital Federal, a efectos de registrar fecha de entrega y posterior envío al Director.
8. La publicación de los trabajos, una vez aceptados, estará sujeta a las posibilidades de la Sociedad y a las exigencias de diagramación de ANALES. La Sociedad se reserva el derecho de determinar la entrega de ANALES en la cual aparecerán los trabajos.

Correo Argentino
Cent. (B)

FRANQUEO PAGADO
Concesión Nº 1186

TARIFA REDUCIDA
Concesión Nº 6247